



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

# **Experimentelle Untersuchung des Langzeitverhaltens des Carbonate-Looping-Verfahrens im Megawatt-Technikum**

**Am Fachbereich Maschinenbau  
der Technischen Universität Darmstadt**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur  
(Dr.Ing.)

**Dissertation  
von M.Sc. Martin Helbig aus Schweinfurt**

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple  
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Johannes Janicka

Tag der Einreichung: 12.11.2018  
Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.2019

Darmstadt 2019

D 17

---

# Experimentelle Untersuchung des Langzeitverhaltens des Carbonate-Looping-Verfahrens im Megawatt-Technikum

Genehmigte Dissertation von M.Sc. Martin Helbig aus Schweinfurt

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Johannes Janicka

Tag der Einreichung: 12.11.2018

Tag der Prüfung: 15.01.2019

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-84067

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/8406>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>

---

## Vorwort

---

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut Energiesysteme und Energietechnik an der Technischen Universität Darmstadt. Sie konnte nur gelingen da mich sehr viele Menschen während dieser Zeit unterstützt haben und immer mit Rat und Tat zur Verfügung standen. Besonderer Dank gebührt Herrn Professor Epple, Leiter des Institutes Energiesysteme und Energietechnik, der mir die Möglichkeit gab als Projektleiter von LISA 2 die Carbonate-Looping-Versuche durchzuführen und so meine Promotion erst ermöglichte.


Ferner gilt mein besonderer Dank Herrn Professor Johannes Janicka für die Mitberichterstattung dieser Arbeit. Er war es auch, der mir als Student die Teilnahme am Sommerkurs Kraftwerkstechnik ermöglichte und so meinen Einstieg in das Feld der Energiesysteme bereitet hat.

Hervorzuheben ist auch der akademischen Rat Herr Doktor Jochen Ströhle, mit dem ich als ersten Ansprechpartner immer sehr interessante Diskussionen führen konnte.

Ganz herzlichen Dank auch an meine Kollegen. Ohne ihren vorbildlichen Einsatz durch die langen Kampagnen hinweg wären solch gute Ergebnisse nicht entstanden. Besonderer Dank gebührt meinen Kollegen Jochen Hilz und Martin Haaf die immer ein offenes Ohr für Diskussionen rund um das Thema CCS boten. Weiter möchte ich auch auf den Einsatz der Werkstattmitarbeiter hinweisen, ohne die der Aufbau und die zahlreichen Umbauarbeiten der Versuchsanlage nicht möglich gewesen wären.

Für die Unterstützung all meiner Anliegen und Erledigung aller administrativen Tätigkeiten, welche im universitären Alltag anfielen ein großes Danke an Frau Susanne Tropp. Allen Studenten die bei mir ihre Abschlussarbeit oder Studienarbeit geschrieben haben ebenfalls vielen Dank.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern Christa und Edgar Helbig sowie meiner Freundin Angela Wenz bedanken. Sie haben mir mein Studium und die Promotion erst ermöglicht und immer den Rücken freigehalten. Auch bei der Erstellung dieser Arbeit konnte ich immer auf Ihre Unterstützung zählen.



---

Ihr bleibt bei meinem Worte kalt,  
Euch guten Kindern laß ich's gehen;  
Bedenkt: der Teufel, der ist alt,  
So werdet alt, ihn zu verstehen!

(Goethe)



---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>Vorwort</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>XI</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XIV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XV</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>XVI</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Die Prozesskette von CCS/CCU-Verfahren . . . . .	4
1.2. Bekannte Verfahren zur CO <sub>2</sub> -Abscheidung . . . . .	5
1.3. Ableitung des Themas der vorliegenden Dissertation . . . . .	9
1.4. Gliederung der Arbeit . . . . .	9
<b>2. Technische Grundlagen des Carbonate-Looping-Prozesses</b>	<b>11</b>
2.1. Chemisches Gleichgewicht . . . . .	14
2.2. Reaktionskinetik und Deaktivierung des Kalksteins . . . . .	17
2.2.1. Modelle der Reaktionskinetik . . . . .	20
2.2.2. Einfluss der CO <sub>2</sub> -Konzentration auf die Kalzinierungsgeschwindigkeit . . .	21
2.2.3. Einfluss von Wasserdampf . . . . .	22
2.2.4. Einfluss der Temperatur, Partikelgröße und der Oberflächenbeschaffenheit	23
2.2.5. Deaktivierung des Sorbens durch Verunreinigungen . . . . .	25
2.2.6. Deaktivierung des Sorbens durch Schwefelverbindungen . . . . .	27
2.3. Abrieb des Sorbens . . . . .	32
2.4. Funktionsweise von Wirbelschichten . . . . .	34
2.4.1. Partikeleigenschaften . . . . .	34
2.4.2. Partikelklassifikation . . . . .	36
2.4.3. Fluidodynamik in Wirbelschichten . . . . .	38
2.5. Versuchsanlagen des Carbonate-Looping-Prozesses . . . . .	42
<b>3. Erweiterung der Anlage und Versuchsvorbereitungen</b>	<b>45</b>
3.1. Bestehende 1 MW <sub>th</sub> Versuchsanlage an der TU Darmstadt . . . . .	45
3.2. Erweiterung und Optimierung der 1 MW <sub>th</sub> CaL-Versuchsanlage . . . . .	47
3.2.1. Rauchgasrezirkulation des Kalzinators . . . . .	50

3.2.2.	Brennkammerkopplung des Karbonators	51
3.2.3.	Tauchscheibendosierer für die Brennkammer	52
3.2.4.	Mauerung	53
3.2.5.	Wärmeübertrager für den Kalzinator und die Brennkammer	53
3.2.6.	Erweiterung des Kohlesystems durch ein Brennstoffsilo	54
3.2.7.	Automatisches Kalksteinfördersystem	55
3.2.8.	Kennlinienermittlung der Hochtemperaturförderschnecke	56
3.3.	Auslegung eines Düsenbodens für den Kalzinator	58
3.4.	Charakterisierung des Sorbens	60
3.4.1.	Mechanische Bewertung geeigneter Kalksteinsorten	60
3.4.2.	Kalksteinuntersuchungen an einer beheizten Laborwirbelschicht	62
3.5.	Auswahl geeigneter Brennstoffe	66
3.6.	Beschreibung der verwendeten Messtechnik	68
3.6.1.	Temperatur und Druckmessungen	68
3.6.2.	Durchflussmessungen und Gasanalyse	70
3.7.	Bewertungsparameter zum CaL-Verfahren	73
3.8.	Fehlerabschätzung	75
<b>4.</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen an der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage</b>	<b>77</b>
4.1.	Übersicht über die Versuchskampagnen	77
4.1.1.	Kampagne 1	78
4.1.2.	Kampagne 2	78
4.1.3.	Kampagne 3	79
4.1.4.	Kampagne 4	80
4.1.5.	Kampagne 5	81
4.1.6.	Kampagne 6	82
4.2.	Identifikation stationärer Betriebspunkte	83
4.2.1.	Vorauswahl mit Hilfe des Variationskoeffizienten	83
4.2.2.	Chemische Analyse der Versuchsproben	85
<b>5.</b>	<b>Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse</b>	<b>88</b>
5.1.	Massen- und Energiebilanzierung	88
5.1.1.	Schließung der äußeren Feststoffbilanz	88
5.1.2.	Massen- und Energiebilanzierung der Reaktoren	90
5.2.	Betriebsbereiche der Anlage	93
5.2.1.	Temperaturprofile	93
5.2.2.	Druckprofile	95
5.2.3.	Chemische Gleichgewicht der Reaktoren	98
5.3.	Einfluss unterschiedlicher Betriebsbedingungen auf das Sorbens	99
5.3.1.	Partikelgrößenverteilung des Sorbens	100
5.3.2.	Zusammensetzung	103
5.3.3.	Oberfläche	107

---

5.3.4. Aktivität . . . . .	108
5.4. Modellbildung . . . . .	114
5.5. Bilanz der CaL-Versuche . . . . .	116
5.5.1. Massenbilanz des zirkulierenden Sorbens . . . . .	116
5.5.2. CO <sub>2</sub> -Bilanz des Karbonatormodells . . . . .	117
5.6. Einflüsse auf die CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz . . . . .	118
5.6.1. Aktive Raumzeit im Karbonator . . . . .	119
5.6.2. Inventar des Karbonators . . . . .	119
5.6.3. Inventar des Kalzinators . . . . .	121
5.6.4. Temperatur des Karbonators . . . . .	122
5.6.5. Makeup-Rate an frischem Sorbens . . . . .	123
5.6.6. Ca-Umlaufrate des Sorbens . . . . .	124
5.6.7. CO <sub>2</sub> -Massenstrom im Rauchgas . . . . .	127
5.7. Die Kalzinatoreffizienz und deren Einfluss auf die Absorptionseffizienz . . . . .	128
5.7.1. Temperatur des Kalzinators . . . . .	129
5.7.2. CO <sub>2</sub> -Austrittskonzentration des Kalzinators . . . . .	131
5.7.3. Mittlere Aufenthaltszeit des Sorbens im Kalzinator . . . . .	131
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>133</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>148</b>
A.1. Gaskonzentrationsmessungen . . . . .	148
A.2. Beheizte Laborwirbelschicht . . . . .	149
A.3. Betriebspunkte der durchgeführten CaL-Versuche . . . . .	149
A.4. Analysewerte der Proben . . . . .	155

---

## Symbolverzeichnis

---

Nachfolgend ist die Nomenklatur der im Text verwendeten Symbole mit der zugehörigen physikalischen Einheit angegeben.

### Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$A_R$	Reaktorquerschnittsfläche	$\text{m}^3$
$\bar{d}$	mittlere Durchmesser	$\text{m}$
$d_p$	Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_p^*$	dimensionsloser Partikeldurchmesser	-
$d_O$	oberflächenbezogener Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_V$	volumenbezogener Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_{3,2}$	Sauterdurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_S$	Siebdurchmesser	$\mu\text{m}$
$F$	Molenstrom	$\text{mol/s}$
$h$	spezifische Enthalpie	$\text{J/kg}$
$H$	Höhe über das Festbett	$\text{m}$
$H_u$	unterer Heizwert	$\text{kJ/kg}$
$m$	Masse	$\text{kg}$
$M$	molare Masse	$\text{kg/kmol}$
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{kg/s}$
$n$	Variablenanzahl	-
$P$	Leistung	$\text{W}$
$p$	Druck	$\text{bar}$
$S$	Oberfläche	$\text{m}^2$
$S_p$	Partikeloberfläche	$\text{m}^2$
$T$	Temperatur	$^\circ\text{C}$
$t$	Zeit	$\text{s}$
$u$	Geschwindigkeit	$\text{m/s}$
$u_A$	Fluidgeschwindigkeit im Austragungspunkt	$\text{m/s}$
$u_L$	Fluidgeschwindigkeit im Lockerungspunkt	$\text{m/s}$
$u_F$	Strömungsgeschwindigkeit des Fluids	$\text{m/s}$
$U$	relative Umdrehungszahl	%
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$V_p$	Partikelvolumen	$\text{m}^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3/\text{s}$
$x_i$	Siebmaschenweite	$\mu\text{m}$
$X$	molare Konversion	-

$X_{mittel}$	molare Übergangskonversion von schneller in langsame Phase	-
$x$	Variable	-
$\bar{x}$	Mittelwert der Variable $x$ mit $n$ Werten	-
$y_i$	relative Teilmenge einer Partikelklasse	-
$Q$	Wärme	J
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$Q_3$	Summenverteilung über das Volumen	-

### Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m <sup>2</sup> K)
$\delta$	Härte des Sorbens	J/m <sup>2</sup>
$\eta$	Wirkungsgrad, Gütegrad	-
$\varepsilon$	relatives Lückenvolumen	-
$\lambda$	Luftzahl	-
$\mu$	dynamische Viskosität	kg/ms
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\psi$	Spärizität	-
$\sigma$	Standardabweichung	-
$\zeta$	Druckwiderstandsbeiwert	-

### Kennzahl

Symbol	Bedeutung	
Re	Reynoldszahl	-

### Indizes

Symbol	Bedeutung
A	Austragungspunkt
F	Fluid
G	Gewicht
i	allgemeine Partikelklasse
j	allgemeiner Zähler
L	Lockerungspunkt
P	Partikel
W	Widerstand

---

## Chemische Verbindungen

Symbol	Bedeutung
$\text{AlO}_4$	Aluminosilikat
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminoxid
$\text{CaCO}_3$	Kalziumkarbonat
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomit
$\text{CaO}$	Kalziumoxid
$\text{CaCl}$	Kalziuchlorid
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Kalziumhydroxid
$\text{CaS}$	Kalziusulfid
$\text{CaSO}_3$	Kalziusulfit
$\text{CaSO}_4$	Kalziumsulfat
$\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Gips
$\text{CuO}_2$	Kupferoxid
$\text{CH}_4$	Methan
$\text{C}_3\text{H}_8$	Propan
$\text{CO}$	Kohlenstoffmonoxid
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
$\text{H}_2$	Wasserstoff
$\text{HCl}$	Chlorwasserstoff
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{LiO}_2$	Lithiumoxid
$\text{LiCO}_3$	Lithiumkarbonat
$\text{N}_2$	Stickstoff
$\text{N}_2\text{O}$	Lachgas
$\text{NO}_x$	Stickoxide
$\text{NO}_2$	Stickstoffdioxid
$\text{O}_2$	Sauerstoff
$\text{O}_3$	Ozon
$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid, Quarz
$\text{SiO}_4$	Silikat
$\text{SO}_x$	Schwefeloxide
$\text{SO}_2$	Schwefeldioxid
$\text{V}_2\text{O}_5$	Vanadium(V)-oxid

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
ABB	Asea Brown Boveri Energie- und Automatisierungstechnikkonzern
ATEX	Atmosphäre Explosibles Geräterichtlinie bei zündfähiger Atmosphäre
BBC	Bubling Bed Combustion
CaL	Carbonate Looping Verfahren
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization
CGSM	Changing Grain Size Model
CLC	Chemical Looping Combustion
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas Oberster Rat für wissenschaftliche Förderung in Spanien
COORETEC	CO <sub>2</sub> -Reduktions-Technologien
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EOR	Enhanced Oil Recovery
EU	Europäische Union
EST	Institut für Energiesysteme und Energietechnik
IEA	International Energy Agency
IFK	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
IGGC	Integrated Gasification Combined Cycle
INCAR	Instituto Nacional del Carbón Nationales Forschungsinstitut für Kohlenstoffdioxid in Spanien
ISF	Istein fein
ITRI	Industrial Technology Research Institute
LEG	Lignite Energy Grained
LEG	Lignite Energy Pulverised
LKW	Lastkraftwagen
LISA	Limestone based Absorption of CO <sub>2</sub>
MFC	Mass flow controller, Massendurchflussregler
MHF	Messinghausen fein
NER300	New Entrants' Reserve 300 EU-Programm zur Förderung von CCS-Demoprojekten
OCC	Other Calcium Compound
RWE	Reinisch Westphälische Elektrizitätswerke
SCM	Shrinking Core Model

---

TGA	thermogravimetrische Analyse
TIA	Totally integrated Automation Programm zur automatischen Steuerung von Prozessen
TU	Technische Universität
US	Umlaufschleusen
UCON	Universelle Container GmbH
UCM	Uniform Conversion Model
USA	United States of America Vereinigte Staaten von Amerika
VarK	Variationskoeffizient



---

## Abbildungsverzeichnis

---

1.1. CO <sub>2</sub> -Konzentration in der Atmosphäre (Monatsmittel) in ppm, Gemessen auf Mauna Loa, Hawaii [111] . . . . .	1
1.2. CO <sub>2</sub> -Reduktionsplan der Europäischen Union [88], eigene Darstellung . . . . .	2
1.3. Einsatz von Energie zur Stromerzeugung in Deutschland in den Jahren von 1990 bis 2016 [13], eigene Darstellung . . . . .	3
1.4. CO <sub>2</sub> -Abscheideverfahren . . . . .	6
2.1. Verfahrensschema des Oxy-gefeuerten CaL-Prozesses . . . . .	11
2.2. Verfahrensschema des indirekt beheizten CaL-Prozesses . . . . .	12
2.3. Experimentelle Ergebnisse des CO <sub>2</sub> -Gleichgewichtspartialdrucks bei atmosphärischen Bedingungen in Abhängigkeit der Temperatur, eigene Darstellung nach [52] . . . . .	16
2.4. Zeitlicher Verlauf der molaren Konversion einer frischen Kalksteinprobe in einer Laborwirbelschicht . . . . .	18
2.5. Einfluss des CO <sub>2</sub> -Gehalts auf die Kalzinierungsgeschwindigkeit von frischem Kalkstein, $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $p = 1\text{ bar}$ , eigene Darstellung nach [55] . . . . .	22
2.6. Einfluss des Partikeldurchmessers von frischem Kalkstein auf die Kalzinierungsgeschwindigkeit, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $p = 1\text{ bar}$ , $p_{\text{CO}_2}=0\text{ bar}$ , eigene Darstellung nach [55] . . . . .	24
2.7. Schwefeleinbindungsmuster nach Laursen et al. [91] . . . . .	30
2.8. Einteilung der Partikel in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers sowie der Differenz von Feststoff- und Gasdichte [56], eigene Darstellung . . . . .	37
2.9. Charakteristische Strömungszustände und Druckverluste fluidisierter Schüttungen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit [89], eigene Darstellung . . . . .	39
2.10. a) Feststoffkonzentrationsprofile verschiedener Fluidisierungsregime [93] und b) Schema einer zirkulierenden Wirbelschicht, jeweils eigene Darstellung . . . . .	41
3.1. Anlagenkonfiguration der ersten CaL-Versuche an der TU Darmstadt . . . . .	46
3.2. Anlagenkonfiguration der erweiterten CaL-Versuchsanlage, Variante 1 . . . . .	48
3.3. Anlagenkonfiguration der erweiterten CaL-Versuchsanlage mit Spieß und ohne Umlaufschleuse 4.5, Variante 2 . . . . .	49
3.4. Förderkennlinie der Hochtemperaturschnecke für frischen Kalkstein . . . . .	57
3.5. a) Schema einer montierten Düsenglocke und b) Düsenersatz (links) und Düsenkronen (rechts) . . . . .	58
3.6. Druckverlustkennlinie und Widerstandsbeiwert $\zeta$ für den Düsenboden im Kalzinator . . . . .	59
3.7. Abriebfestigkeit unterschiedlicher Kalksteinsorten als Oxid und Karbonat [94] . . . . .	61
3.8. Partikelgrößenverteilung der Kalksteinsorten aus Messinghausen . . . . .	62

3.9. Testablauf für die Untersuchung der Zyklfestigkeit von Kalkstein in einer Laborwirbelschicht [109] . . . . .	64
3.10. Zyklfestigkeit der Kalksteine MHF, ISF und Karbonat 2 . . . . .	64
3.11. Partikelgrößenverteilung der ausgewählten Kalksteinsorten Istein und Messinghausen fein . . . . .	65
3.12. Schematische Darstellung der Reaktoren mit den wichtigsten Parametern und Strömen . . . . .	73
4.1. Durchschnittliche stündliche Variationskoeffizienten und Temperatur des Karbonators mehrerer Betriebspunkte über der Zeit aus Kampagne 2 . . . . .	84
4.2. Chemische Sorbenszusammensetzung zweier aufeinander folgender Betriebspunkte über der Zeit . . . . .	86
5.1. Ein- und ausgehende Feststoffströme für beide Reaktoren . . . . .	89
5.2. Bilanzierungsräume des Karbonators und des Kalzinators . . . . .	90
5.3. Temperaturprofile von Kalzinator a) und Karbonator b) für die Betriebspunkte L21, L22, L23 und L24 . . . . .	94
5.4. Druckprofile der CaL-Versuchsanlage - Konfiguration ohne interne Rezirkulation im Kalzinator Punkt P12 /Variante 1 (a) - Konfiguration mit Spieß und ohne Umlaufschleuse 4.5 Punkt P51 /Variante 2 (b) . . . . .	96
5.5. Druckprofile der CaL-Versuchsanlage - Konfiguration mit L-Ventil Punkt L67 /Variante 3 . . . . .	97
5.6. CO <sub>2</sub> -Ein- und Ausgangskonzentrationen der Reaktoren über die Ausgangstemperatur im Karbonator $T_{Karb,aus}$ bzw. der Ausgangstemperatur im Kalzinator $T_{Kalz,aus}$ - Vergleich mit der Gleichgewichtskonzentration $c_{CO_2,GGW}$ . . . . .	99
5.7. Summenverteilung $Q_3$ der Sorbenspartikel aus den stationären Betriebspunkten L22 (a) und P32 (b) . . . . .	101
5.8. Änderung der stationären Partikelgrößenverteilung im CaL-Prozess für grobe und pulverförmige Steinkohle aus P12/S13 (a) und grobe und pulverförmige Braunkohle aus L42/L44 (b) . . . . .	102
5.9. Partikelgrößenverteilung des Sorbens für L22 und L23 . . . . .	103
5.10. Einfluss unterschiedlicher Kohlekörnungen auf die Zusammensetzung des Sorbens Istein und Messinghausen bei Verwendung von Stein- und Braunkohle . . . . .	104
5.11. Einfluss unterschiedlicher Kohlearten auf die Zusammensetzung des Sorbens Istein und Messinghausen bei Verwendung von Stein- und Braunkohle . . . . .	105
5.12. Einfluss der mittleren Kalzinatortemperatur $T_{Kalz\emptyset}$ auf die Zusammensetzung des Sorbens bei Verwendung von Stein- und Braunkohle . . . . .	106
5.13. Testablauf für die Untersuchung der Restaktivität von Sorbensproben in der TGA und einer Laborwirbelschicht . . . . .	109
5.14. Konversionsrate ausgewählter Proben aus Betriebspunkt L22 mit TGA . . . . .	110
5.15. Vergleich des Einflusses der TGA-Öfen und der Aufheizrate auf die Aktivität von Probe 1.276 . . . . .	111

5.16. Vergleich von Aktivitätsmessungen von Probe 1.276 aus TGA mit Dampf und einer beheizten Laborwirbelschicht . . . . .	112
5.17. Bilanz des umlaufenden Sorbens - Vergleich des durch die Förderschneckenkennlinie geförderten Sorbens mit dem durch die Probenanalyse durch Massen- und Energiebilanz ermittelten zirkulierenden Sorbens . . . . .	117
5.18. CO <sub>2</sub> -Bilanz des Karbonatormodells für die ermittelten Betriebspunkte aller Kampagnen für das Absorbens Messinghausen a) und Istein b) . . . . .	118
5.19. CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ in Abhängigkeit der aktiven Karbonatorraumzeit $\tau_{aktiv}$ . . . . .	119
5.20. CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ in Abhängigkeit des Inventars im Karbonator $W_{S,Karb}$ (a) und der mittleren Aufenthaltszeit des Sorbens im Karbonator $t_{Karb}$ (b) . . . . .	120
5.21. CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ in Abhängigkeit des Inventars im Kalzinator $W_{S,Kalz}$ . . . . .	121
5.22. CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ in Abhängigkeit der Austrittstemperatur im Karbonator $T_{Karb,aus}$ . . . . .	122
5.23. CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ in Abhängigkeit der Makeup-Rate an frischem Sorbens $MUR$ für alle Betriebspunkte a) und für die Betriebspunkte L22, L23 und L24 b) . . . . .	124
5.24. CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ in Abhängigkeit der Ca-Umlaufrate des Sorbens $UR$ für alle Betriebspunkte a) und für zwei Betriebspunkte aus L2 b) . . . . .	125
5.25. Makeup-Rate $MUR$ in Abhängigkeit der Ca-Umlaufrate $UR$ und der CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ . . . . .	126
5.26. CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ in Abhängigkeit des CO <sub>2</sub> -Massenstroms im Rauchgas $\dot{m}_{CO_2, ein}$ . . . . .	127
5.27. CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ in Abhängigkeit der Kalzinatoreffizienz $E_{Kalz}$ . . . . .	128
5.28. Kalzinatoreffizienz $E_{Kalz}$ in Abhängigkeit der maximalen Temperatur im Kalzinator $T_{Kalz, max}$ . . . . .	129
5.29. CO <sub>2</sub> -Absorptionseffizienz $E_{Karb}$ in Abhängigkeit der mittleren Temperatur im Kalzinator $T_{Kalz, mittel}$ . . . . .	130
5.30. Kalzinatoreffizienz $E_{Kalz}$ in Abhängigkeit der CO <sub>2</sub> -Austrittskonzentration des Kalzinators $c_{CO_2, Kalz, aus}$ . . . . .	131
5.31. Kalzinatoreffizienz $E_{Kalz}$ in Abhängigkeit der mittlere Aufenthaltszeit des Sorbens im Kalzinator $t_{Kalz}$ . . . . .	132
A.1. Gasentnahmesonde zur Profilmessung der Gaskonzentrationen im Reaktor . . . . .	148
A.2. Konzentration von CO <sub>2</sub> und O <sub>2</sub> innerhalb des Karbonators über der Zeit (a) und gemittelt über die Position (b) während Betriebspunkt L43 . . . . .	149
A.3. R & I-Schemata der beheizten Laborwirbelschicht . . . . .	150
A.4. Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab für Untersuchung der Zyklenfestigkeit frischer Kalksteinsorten und Aktivitätsmessung von Proben der Versuche . . . . .	151
A.5. Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient $VarK$ für Kampagne 1 . . . . .	152
A.6. Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient $VarK$ für Kampagne 2 . . . . .	152

---

A.7. Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient $VarK$ für Kampagne 3 . . . . .	153
A.8. Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient $VarK$ für Kampagne 4 . . . . .	153
A.9. Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient $VarK$ für Kampagne 5 . . . . .	154
A.10. Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient $VarK$ für Kampagne 6 . . . . .	154

---

## Tabellenverzeichnis

---

2.1. Molvolumen ausgewählter chemischer Stoffe unter Normalbedingungen . . . . .	29
2.2. Reaktionsprodukte von CaO und S in Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	30
2.3. Formfaktoren für im CaL-Verfahren relevante Materialien [126] . . . . .	35
3.1. Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Kalksteinsorten in mass.-% . . . .	66
3.2. Kohleanalyse bezogen auf den unteren Heizwert . . . . .	67
3.3. Übersicht der Temperatur- und Druckaufnehmer über die Reaktorhöhe, alle Angaben in m über dem Düsenboden/Airbox . . . . .	69
3.4. Übersicht der eingesetzten Messverfahren zur kontinuierlichen Messung des Durchflusses . . . . .	71
3.5. Übersicht der eingesetzten Messverfahren zur kontinuierlichen Messung der Gaszusammensetzung . . . . .	72
3.6. Abschätzung der relativen Unsicherheit in der 1 MW <sub>th</sub> -Versuchsanlage . . . . .	76
4.1. Übersicht über die durchgeführten Versuchskampagnen . . . . .	77
4.2. Stabile CaL-Betriebspunkte mit den wichtigsten Parametern . . . . .	87
5.1. Massen- und Energiebilanz gemittelt über eine Stunde aus Betriebspunkt L21 . . .	92
5.2. Bestimmung der Aktivität $X_{mittel}$ mit Hilfe einer TGA und einer Laborwirbelschicht und Vergleich mit der inneren Sorbensoberfläche . . . . .	113
A.1. Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil1 . . . . .	155
A.2. Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil2 . . . . .	156
A.3. Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil3 . . . . .	157
A.4. Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil4 . . . . .	158
A.5. Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil5 . . . . .	159
A.6. Probenanalysen für Kampagne 5 und 6 . . . . .	160

---

## Kurzfassung

---

Eine der großen Herausforderungen dieser Zeit ist die Begrenzung der Freisetzung von  $\text{CO}_2$  aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe, um einer globalen Klimaerwärmung entgegenzuwirken. Eine Möglichkeit zur Verminderung von  $\text{CO}_2$ -Emissionen ist die Abspaltung während des Energieumwandlungsprozesses und eine anschließende Verwertung bzw. Lagerung des  $\text{CO}_2$ . Grundsätzlich kann man dabei drei verschiedene Verfahrensarten unterscheiden. Dies sind der *Gasturbinenprozess mit integrierter Vergasung/Reformierung* zur Abspaltung des  $\text{CO}_2$  vor der Verbrennung, die Verbrennung mit reinem Sauerstoff, *Oxyfuel* genannt und eine Abspaltung des  $\text{CO}_2$  aus dem Rauchgas nach der Verbrennung, beispielsweise mit der sogenannten *MEA-Wäsche*. Diese Verfahren haben den Nachteil relevanter Wirkungsgradeinbußen von ca. 8-14 %-Punkten, was den Brennstoffverbrauch und die Stromgestehungskosten erhöht. In den letzten Jahren konnten die erwartbaren Wirkungsgradverluste durch neue Ansätze und vertiefter Erforschung dieser Verfahren vermindert werden. Nach wie vor steht die Wirtschaftlichkeit und Akzeptanz dieser Verfahren für einen kommerziellen Einsatz jedoch weiter in Frage.

Bei dem *Carbonate-Looping-Verfahren* (CaL) handelt es sich um die Absorption von  $\text{CO}_2$  mit Hilfe von Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ), welches aus Kalkstein gewonnen werden kann. Die Abgase werden in den sogenannten Karbonator geleitet und reagieren dort bei ca.  $650^\circ\text{C}$  mit dem  $\text{CaO}$  zu Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Das so gebundene  $\text{CO}_2$  wird in den zweiten Reaktor, dem sog. Kalzinator transportiert. Dort wird das  $\text{CaCO}_3$  auf eine Temperatur von ca.  $900^\circ\text{C}$  erhitzt und dadurch das  $\text{CO}_2$  wieder ausgetrieben. Während das freiwerdende  $\text{CO}_2$  zur Verdichtung und weiteren Verwertung abgeführt werden kann, wird das regenerierte  $\text{CaO}$  zurück in den Karbonator geführt.

Das Carbonate-Looping-Verfahren ist eine wirkungsvolle und umweltfreundliche Methode,  $\text{CO}_2$  nach der Verbrennung aus Abgasen abzutrennen und eine Emission zu vermeiden. Der Energiebedarf und die Kosten für die  $\text{CO}_2$ -Abscheidung fallen beim Carbonate-Looping-Verfahren geringer aus als bei konkurrierenden Verfahren. Die hohe Effizienz trägt wesentlich zur Ressourcenschonung, Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit bei der Energiegewinnung mit Hilfe fossiler Brennstoffe mit gleichzeitiger  $\text{CO}_2$ -Abscheidung bei.

An der TU Darmstadt wurde erstmals eine Versuchsanlage im Maßstab von  $1\text{ MW}_{\text{th}}$  aufgebaut und die prinzipielle Tauglichkeit des Verfahrens demonstriert. Im Rahmen mehrerer Forschungsvorhaben wurde die  $1\text{ MW}_{\text{th}}$ -Versuchsanlage hinsichtlich ihrer Funktionalität erweitert und erstmals stationäre Langzeitversuche mit unterschiedlichen Brennstoffen und Absorbentien durchgeführt. Durch das Erreichen vieler unterschiedlicher stationärer Betriebspunkte wurden ausreichend Daten gesammelt, um den flexiblen und gesicherten Einsatz des Carbonate-Looping-Verfahrens in Kraftwerken und anderen großen  $\text{CO}_2$ -Quellen eingehend beurteilen zu können. Ferner existiert nun eine ausreichende Datenbasis für die Hochskalierung einer industriellen Demonstrationsanlage.

---

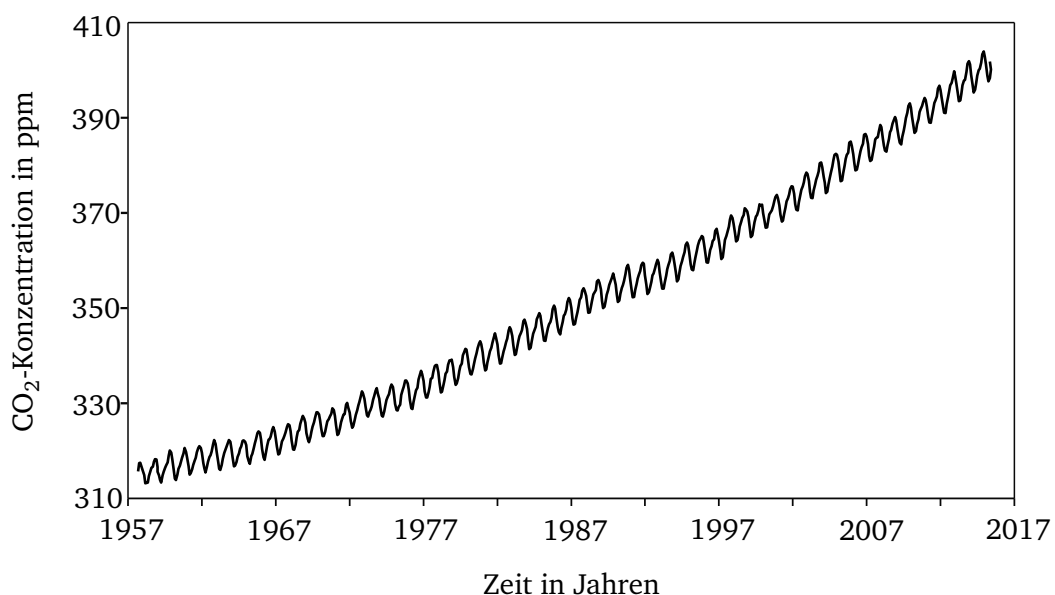
## 1 Einleitung

---

In den letzten Jahrzehnten wurde ein kontinuierlicher Anstieg der mittleren globalen Durchschnittstemperatur festgestellt. Es besteht der Konsens, dass der anthropogen verursachte Anstieg unterschiedlicher Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre dafür verantwortlich ist. Demnach absorbieren diese Gase einen Teil der vom Boden abgestrahlten infraroten Wärmestrahlung, die sonst in das Weltall entweichen würde und sorgen so für eine Erwärmung der Atmosphäre.

Neben Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW), Methan ( $\text{CH}_4$ ), troposphärischem Ozon ( $\text{O}_3$ ) und Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ist auch das Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) ein Treibhausgas. Durch den Konzentrationsanstieg dieser infrarot aktiven Spurengase in der Atmosphäre wird der natürliche Treibhauseffekt von ca. 33 K nun verstärkt. Treiber dieses Anstieges ist die intensive landwirtschaftliche Nutzung immer größerer Flächen und die Nutzung fossiler Energiequellen, bei denen insbesondere  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  emittiert wird.

So erreichten die Treibhausgase im Jahr 2017 neue Höchstwerte, der Meeresspiegel stieg seit 1993 um 7,7 cm und die Fläche des von Eis bedeckten Gebietes in der Arktis ist um ein Viertel geringer als im langfristigen Durchschnitt. Zehn der niedrigsten Eis-Werte wurden gar in den vergangenen elf Jahren gemessen [22]. Das  $\text{CO}_2$  macht etwa 60 % des vom Menschen verursachten zusätzlichen Treibhauseffektes aus, weshalb ihm eine besondere Bedeutung zukommt. In Abbildung 1.1 ist die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre der letzten Jahrzehnten in ppm

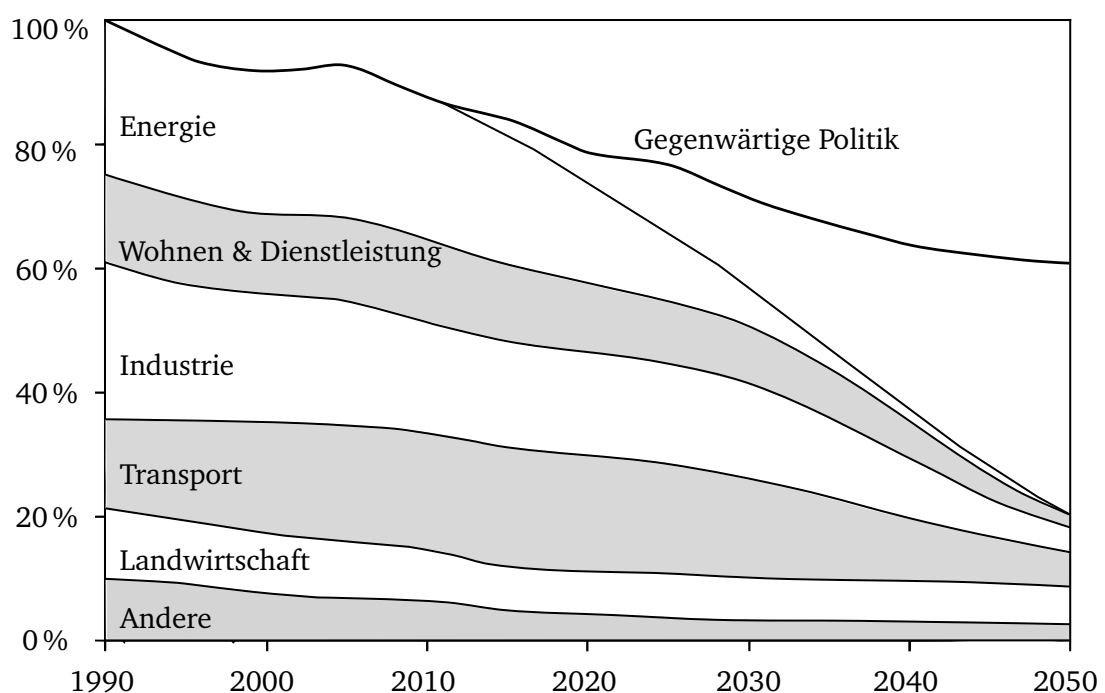


**Abbildung 1.1.:**  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre (Monatsmittel) in ppm, Gemessen auf Mauna Loa, Hawaii [111]

dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich bis 2017 die durchschnittliche Konzentration von CO<sub>2</sub> auf über 400 ppm erhöht hat. Gegenüber einem vorindustriellen Wert von ca. 280 ppm ist dies ein Anstieg von über 40 %. Ein weiterer Anstieg der durchschnittlichen Erdtemperatur kann nur durch eine starke Reduktion der Treibhausgasemissionen, speziell des CO<sub>2</sub>, abgemildert werden [107]. Im Jahr 1997 hat sich ein Großteil der Industrieländer im Kyoto-Protokoll zum ersten Mal freiwillig verpflichtet, die jährlichen Treibhausgas-Emissionen um durchschnittlich 5,2 % zu reduzieren. Im Jahr 2015 ist mit dem Übereinkommen von Paris eine Nachfolgevereinbarung aller 196 Mitgliedsstaaten der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen geschlossen worden. Ziel des Übereinkommens ist die Begrenzung des Anstiegs der globalen Durchschnittstemperatur auf deutlich unter 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau, wenn möglich auf 1,5 °C gegenüber dem Jahr 1990 [141].

Um diese Ziele zu erreichen, muss spätestens im Jahr 2020 die weltweite Treibhausgasemission ihren Höhepunkt erreicht haben und sich dann pro Jahrzehnt halbieren [123]. Um ihrer Verantwortung gerecht zu werden, hat die Europäische Union das Ziel vorgegeben, die Emissionen bis zum Jahr 2050 um mindestens 80 % zu reduzieren [88]. Dies ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt. Die Reduktion soll unter anderem durch Energieeinsparungen, vermehrter Nutzung erneuerbarer Energiequellen und die Entwicklung neuer Technologien erreicht werden.

Im Gegensatz zu den internationalen Reduktionsbestrebungen der Treibhausgase existiert eine weltweit immer größer werdende Nachfrage nach Energie und Nahrung. Da die Nutzung fossiler Energien in vielen Bereichen in absehbarer Zukunft nicht zu vermeiden sein wird, sind Technologien zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Lagerung notwendig [107, 88, 27]. Die Energiewirtschaft und die Industrie stellen mit einem Anteil von ca. 70 % der deutschen CO<sub>2</sub>-Emissionen



**Abbildung 1.2.:** CO<sub>2</sub>-Reduktionsplan der Europäischen Union [88], eigene Darstellung

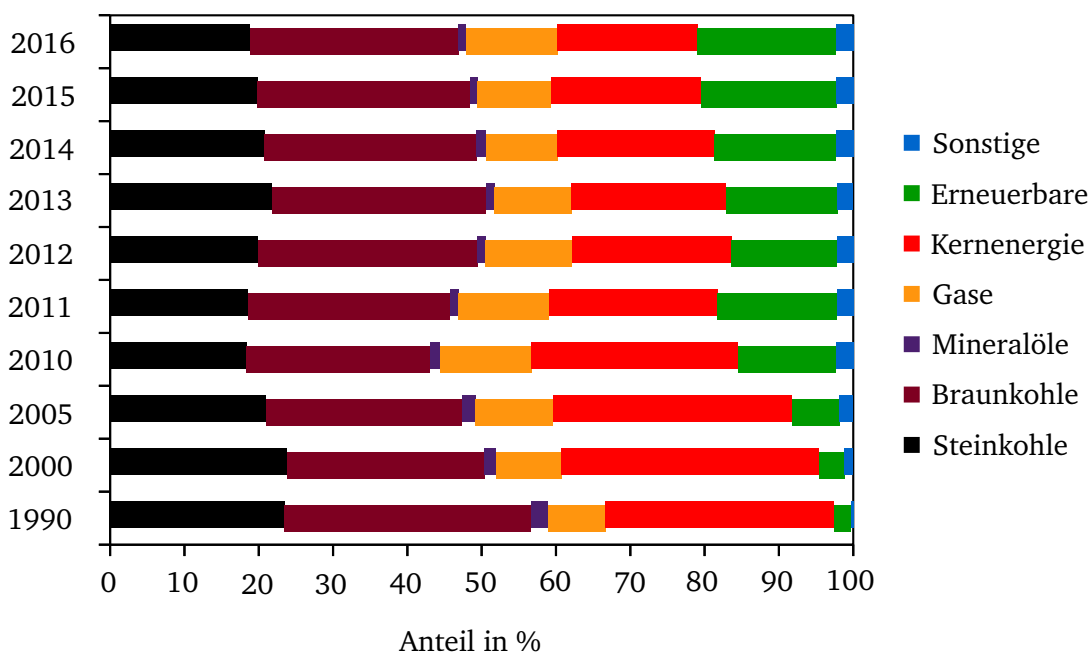


den größten Emittenten dar [81]. Der überwiegende Teil dieser Emissionen entsteht in sehr großen Punktquellen, was eine großindustrielle CO<sub>2</sub>-Abscheidung möglich macht.

In Abbildung 1.3 ist der Einsatz von Energie zur Stromerzeugung in Deutschland von 1990 bis in das Jahr 2016 dargestellt [13]. Es ist zu erkennen, dass sich der Anteil fossiler Energieträger seit dem Jahr 2000 nicht signifikant reduziert hat. Der Anteil erneuerbarer Energien lag im Jahr 2016 bei ca. 18,6 %. Dies steht zunächst im Widerspruch zu regelmäßig dargestellten Statistiken in den Medien, wonach der Anteil der Erneuerbaren im Jahr 2016 bereits 33,9 % betragen hat. Diese Daten unterscheiden sich deutlich von den hier Dargestellten. Dies hat den Grund, dass meist die Daten zur Nettostromerzeugung der öffentlichen Stromversorgung verwendet werden.

Die hier dargestellten Daten der Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen beinhalten demgegenüber die gesamte Bruttostromerzeugung. Diese berücksichtigt auch den elektrischen Eigenbedarf in den Kraftwerken und die Eigenstromerzeugung der Industrie in den sogenannten *Betrieben im verarbeiteten Gewerbe sowie im Bergbau und in der Gewinnung von Steinen und Erden*. Diese erzeugte Energie wird nicht in das öffentliche Stromnetz eingespeist und wird deshalb häufig nicht mit einbezogen. Bei der Betrachtung der CO<sub>2</sub>-Bilanz sind jedoch alle Erzeuger zu berücksichtigen, weshalb die Daten zur Bruttostromerzeugung heranzuziehen sind.

Aus Abbildung 1.3 geht hervor, dass trotz des Gesetzes für den Ausbau erneuerbarer Energien (EEG), welches den Anteil erneuerbarer Energieträger im deutschen Energiemix stark erhöht hat, fossile Energiequellen aus Gas und Kohle nach wie vor von zentraler Bedeutung sind. Dies wird sich nicht zuletzt seit dem schrittweisen Ausstieg aus der Kernenergie auch in den nächs-



**Abbildung 1.3.:** Einsatz von Energie zur Stromerzeugung in Deutschland in den Jahren von 1990 bis 2016 [13], eigene Darstellung

---

ten zehn Jahren nicht ändern. Der Erfolg des EEGs wurde und wird derzeit vom Ausstieg aus der nuklearen Stromerzeugung konterkariert. Aus Gründen der Versorgungssicherheit kann auf die Bereitstellung von konventionellen Erzeugungskapazitäten derzeit nicht verzichtet werden. Insbesondere bei der häufig in der Industrie vorkommenden wärme-gekoppelten Stromerzeugung sind fossile Energieträger im kommerziellen Maßstab derzeit noch ohne Alternative.

Mit einer  $\text{CO}_2$ -Emission von ca. 950 g/kWh bei modernen Braunkohlekraftwerken, ca. 740 g/kWh bei Steinkohle ( $\eta = 46\%$ ) und ca. 380 g/kWh bei Erdgas ( $\eta = 60\%$ ) geben insbesondere die Kohlekraftwerke viel  $\text{CO}_2$  an die Umgebung ab [48]. Sie sind aus diesem Grund besonders für  $\text{CO}_2$ -Abscheidetechnologien geeignet [49]. Eine Komprimierung und Lagerung des gesamten Abgasstroms ist aus energetischen und wirtschaftlichen Gründen jedoch nicht sinnvoll. Die Entwicklung neuer Technologien zur Abscheidung, Nutzung und/oder sicheren Einlagerung (Carbon Capture and Storage/Utilisation, CCS/CCU) von  $\text{CO}_2$  aus diesen großen Punktquellen ist daher essenziell für das Erreichen der ehrgeizigen weltweiten Klimaziele [27].

---

### 1.1 Die Prozesskette von CCS/CCU-Verfahren

---

Die CCS- beziehungsweise CCU-Prozesskette besteht aus der Abscheidung, der Gaswäsche, der Verdichtung, dem Transport und der Einlagerung beziehungsweise der Nutzung des  $\text{CO}_2$ . In dieser Arbeit werden die Abscheideverfahren, hier das Post-Combustion-Verfahren Carbonate-Looping (CaL) im speziellen, näher betrachtet. Um die Prozesskette zu komplettieren, werden die nicht behandelten Prozessschritte kurz angerissen und weiterführende Quellen angegeben.

Nach der Abtrennung folgt die Aufbereitung des  $\text{CO}_2$ -Stromes. Dies umfasst die Gasreinigung, in der vor allem korrosive Gase wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_x$  und CO entfernt werden, und die Verdichtung auf die für den Transport notwendigen Parameter. Der Aufwand für die Reinigung hängt wesentlich vom eingesetzten Verfahren ab. In Abhängigkeit der vorliegenden Randbedingungen kann die Kondensation von  $\text{H}_2\text{O}$  genügen oder eine aufwendige Gaswäsche notwendig sein. Beispielsweise liegt der Transportdruck in den bestehenden  $\text{CO}_2$ -Pipelines über 10 km immer über dem kritischen  $\text{CO}_2$ -Punkt von 73.825 hPa. Das  $\text{CO}_2$  hat dadurch auch bei Umgebungstemperaturen die Eigenschaften einer Flüssigkeit und ein signifikant reduziertes Transportvolumen. Die Verdichtung erfolgt direkt nach der Gasreinigung am Ort der Abtrennung in mehrstufigen Kompressoren mit zwischengeschalteter Kühlung. Je nach Länge der Pipeline sind weitere Pumpen zwischengeschaltet. Im Quest-Pipelineprojekt der Firma Shell im Kanadischen Alberta wird beispielsweise auf ca. 100 bar verdichtet [113].

Der Transport erfolgt bisher meist in Pipelines. Insbesondere in den USA und in Kanada existiert bereits ein großes  $\text{CO}_2$ -Pipelinennetzwerk mit über 6000 km, um die Förderkapazität von Ölfeldern zu steigern (Enhanced Oil Recovery - EOR). Auch per LKW, Zügen und Schiffen lässt sich prinzipiell  $\text{CO}_2$  transportieren. Ein steinkohlebefeuetes Kraftwerk mit einer thermischen Leistung von ca.  $1300 \text{ MW}_{\text{th}}$  – dies entspricht ca.  $600 \text{ MW}_{\text{el}}$  – erzeugt je nach Absorptionsgrad, Brennstoffzusammensetzung und weiteren Faktoren ca. 12000 t  $\text{CO}_2$  pro Tag. Durch die großen anfallenden Mengen ist ein Transport auf Rädern nicht wirtschaftlich und nur für kleinere Abnehmer geeignet. Auf langen Strecken ab ca. 2000 km oder mehr ist auch ein Transport per

---

Schiff wirtschaftlich durchführbar. Das CO<sub>2</sub> wird, ähnlich dem Transport von flüssigem Erdgas per Schiff, auf ca. 8 bar bei -50 °C verflüssigt [137]. Bei den derzeitigen Tankergrößen ist dann alle 2-4 Tage ein Transport notwendig. Die notwendige Infrastruktur beim CO<sub>2</sub>-Transport per Schiff ist jedoch deutlich aufwendiger und die Verflüssigung im Vergleich zu Pipelines energieintensiver.

Als Lagerstätte für das CO<sub>2</sub> kommen unterschiedliche geologische Formationen in Frage. Naheliegend ist die Speicherung in erschöpften Erdgas- und Erdöllagerstätten. Allein die Existenz der Lager beweist deren Fähigkeit Gase über Millionen von Jahren der Atmosphäre zu entziehen. Ebenfalls sehr vielversprechend sind saline Aquifere und tiefliegende Kohleflöze. Statoil hat bereits im Jahr 1996 erfolgreich begonnen CO<sub>2</sub> im Sleipner-Feld offshore in einer salinen Aquifere einzulagern. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurden ca. 18 Millionen Tonnen CO<sub>2</sub> erfolgreich injiziert [25]. In Kanada, nahe dem Kraftwerk Boundary Dam, wird seit dem Jahr 2015 kontinuierlich CO<sub>2</sub> in ein unterirdisches altes Ölfeld verpresst [104]. Auch in Deutschland wurde am Standort Schwarze Pumpe von Vattenfall bewiesen, dass eine dauerhafte Einspeicherung von Kohlenstoffdioxid möglich ist [103].

Die Einlagerung von CO<sub>2</sub> ist mit Kosten verbunden. Naheliegend ist deshalb auch die physikalische oder chemische Verwertung. Bereits zur Anwendung kommt vielfach ein Verfahren zur Erhöhung der Förderkapazität von Ölquellen durch CO<sub>2</sub>, kurz EOR genannt. Das CO<sub>2</sub> wird unter hohem Druck in die Lagerstelle verpresst und erhöht den Förderdruck und die Viskosität des Öls. Dadurch kann die absolut mögliche Fördermenge der Vorkommen stark vergrößert werden. Vorteilhaft des Verfahrens ist die wirtschaftliche Nutzung des CO<sub>2</sub> bei gleichzeitiger Einlagerung. Nachteilig aus Sicht der CO<sub>2</sub>-Bilanz ist jedoch, dass das zusätzlich geförderte Öl bei einer energetischen Nutzung zu zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Emissionen führen kann.

Möglich ist auch eine Verwertung im Bereich der Lebensmittelindustrie. Die möglichen Abnahmemengen sind im Vergleich zur anfallenden Menge jedoch um einige Größenordnungen geringer. Eine Umwandlung des CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> zu Methan ist ebenfalls technisch erprobt [67]. In Kombination mit regenerativ erzeugtem Strom kann so ein CO<sub>2</sub>-neutraler Energiekreislauf etabliert werden. Die Kosten sind bei dem derzeitigen technologischen Stand jedoch noch sehr hoch. Die Senkung der Kosten und die großtechnische Entwicklung ist Gegenstand aktueller Forschungstätigkeiten. Eine kommerzielle Einführung ist in den nächsten Jahren nicht zu erwarten.

Der dauerhafte und sichere Verschluss von CO<sub>2</sub> aus fossilen Quellen ist also technisch möglich. Folgend soll das Augenmerk auf die bekannten Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung gelegt werden.

---

## **1.2 Bekannte Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung**

---

Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung werden seit vielen Jahrzehnten großtechnisch angewandt, um beispielsweise CO<sub>2</sub> für die chemische Industrie und die Lebensmittelindustrie zu gewinnen oder aus petrochemischen Prozessgasen zu entfernen. Dabei übliche Absorbentien sind wässrige Aminlösungen für eine chemische Absorption oder die physikalische Absorption im Rectisol- bzw. Selexolverfahren mit Alkoholen [97]. Auf den Energieumwandlungsprozess fossiler Ener-

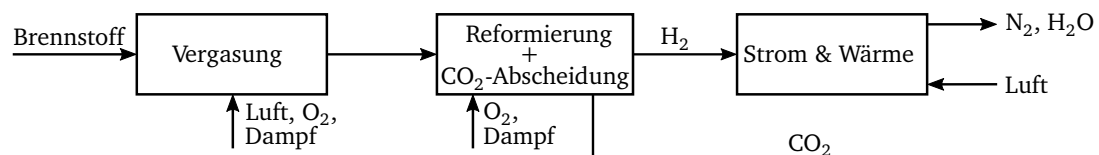
gieträger bezogen handelt es sich im Allgemeinen um Post-Combustion-Verfahren. In Abbildung 1.4 sind die drei möglichen Verfahrensschemata zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> bei der Nutzung fossiler Energieträger abgebildet.

Die Verfahren zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Brennstoffart (Erdgas, Kohle, Biomasse oder Andere), die Stelle der CO<sub>2</sub>-Abtrennung im Verfahren (vor oder nach der Verbrennung) und die Art des verwendeten Oxidationsmittels (Luft oder Sauerstoff). Die Abtrennung kann nach der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern in einer CO<sub>2</sub>-Wäsche (Post-Combustion), vor der Verbrennung durch Vergasung und Reformierung (Pre-Combustion) oder direkt durch Verbrennung in reiner Sauerstoffatmosphäre (Oxyfuel) erfolgen [107].

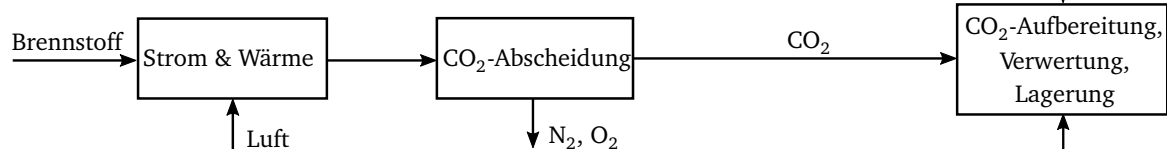
Beim Oxyfuel-Verfahren wird der Brennstoff direkt mit reinem Sauerstoff zu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und anderen Spurengasen umgesetzt. Die Abtrennung des Wasserdampfes geschieht durch Kondensation, sodass ein relativ reiner CO<sub>2</sub>-Strom entsteht [132]. Der notwendige Sauerstoff kann aus unterschiedlichen Quellen gewonnen werden. Technisch marktreif ist die Methode der kryogenen Luftzerlegung, bei der der Sauerstoff unter Temperaturen von ca. -183 °C flüssig abgetrennt wird. Im Jahr 2011 wurde die technische Marktreife der Oxyfuel-Technologie am Standort Schwarze Pumpe des Konzerns Vattenfall zum ersten Mal erfolgreich im Demomaßstab getestet. Die Forschungsanlage besteht aus einem Braunkohlekessel mit einer Leistung von ca. 30 MW<sub>th</sub>. Insgesamt wurden ca. 1500 t CO<sub>2</sub> mit einer Reinheit größer 90 % abgetrennt und in der Speicherstätte Ketzin eingelagert [9, 103].

Alternative Methoden eine Verbrennung ohne Stickstoff zu ermöglichen, befinden sich derzeit in der Entwicklung. So wird beim Chemical-Looping-Verfahren der notwendige Sauerstoff durch

#### Pre-Combustion



#### Post-Combustion



#### Oxyfuel

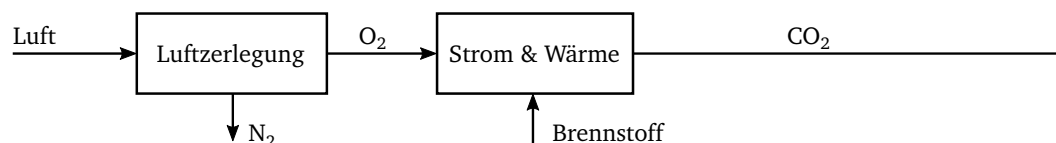


Abbildung 1.4.: CO<sub>2</sub>-Abscheidungsverfahren

---

einen partikelförmigen Sauerstoffträger bereitgestellt. Dieser zirkuliert in zwei gekoppelten Wirbelschichten bei Temperaturen zwischen 900 und 1050 °C, wo er in einem Luftreaktor mit dem Sauerstoff oxidiert und im Verbrennungsreaktor unter Abgabe des selbigen reduziert [115]. Ebenfalls in der Entwicklung befinden sich derzeit Membran-Verfahren zur O<sub>2</sub>-Produktion.

Bei den Pre-Combustion-Verfahren erfolgt die CO<sub>2</sub>-Abtrennung bereits vor dem Verbrennungsprozess. Hierzu wird das umzusetzende Brenngas in einem vorgeschalteten Dampfreformierungs- und Abtrennungsprozess zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> gewandelt. Da die Volumenströme des reformierten Gases im Verhältnis zu klassischen Rauchgasen vergleichsweise klein sind, ist eine physikalische CO<sub>2</sub>-Abtrennung, beispielsweise mit dem Rectisol-Verfahren, wirtschaftlich. Das reine H<sub>2</sub> kann dann in einer sehr effizienten Gasturbine verfeuert werden.

Der *Integrated Gasification Combined Cycle mit nachgeschalteter CO<sub>2</sub>-Abtrennung* (IGCC-CCS) lässt sich den Pre-Combustion-Verfahren zurechnen [48, 42]. Bereits seit Mitte der 1990er Jahre sind einige IGCC-Kraftwerke ohne CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Betrieb. Hier wird das Prozessgas in einem vorgeschalteten Vergasungsprozess aus festen Brennstoffen erzeugt und gereinigt. Die Firma RWE plante bereits vor mehreren Jahren einen 500 MW<sub>el</sub>-IGCC-CCS-Kraftwerksblock für Braunkohle. Aufgrund von fehlenden Förderzusagen, einer nicht vorhandenen Rechtssicherheit und kontroversen Diskussionen in der Öffentlichkeit wurde die Fortführung des Projektes jedoch bis auf weiteres eingestellt [48].

In den USA hingegen wurde ein ähnliches Kraftwerk namens *Kemper Project* begonnen. Die Mississippi Power Company begann im Jahr 2010 den Bau eines IGCC-Kraftwerks, das ebenfalls mit Braunkohle betrieben werden sollte. Das Kraftwerk soll mindestens 65 % des produzierten CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas abscheiden, welches für die Steigerung der Erdölgewinnung mittels EOR genutzt werden soll. Hierfür war ein ca. 100 km langes Pipelinenetz in benachbarte Ölfelder geplant. Durch eine Erhöhung der Kosten von 2,4 Mrd.\$ auf geschätzte 7,5 Mrd.\$ im Jahr 2017 und eine sich weiter andeutende Verzögerung des kommerziellen Betriebs mit Kohle wurde der Bau des IGCC-Projekts offiziell abgebrochen. Stattdessen wurde verkündet, dass der Brennstoff von Braunkohle auf Erdgas umgestellt wird [59].

Wie bereits erwähnt, existieren mit den Aminwäschen und dem Rectisol- bzw. Selexol-Verfahren bereits mehrere CCS/CCU-Verfahren, die seit einigen Jahren großtechnisch angewendet werden. Bei Vergleich der physikalischen und chemischen Absorptionsverfahren ist zu erkennen, dass eine physikalische Absorption lediglich bei hohen Partialdrücken vorteilhaft ist. Das heißt, der komplette Rauchgasstrom müsste auf hohe Drücke komprimiert werden, was energetisch keinen Sinn machen würde. Die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen ist daher nur unter Einsatz der chemischen Absorption sinnvoll [114].

Die bereits existierenden chemischen CO<sub>2</sub>-Wäscheverfahren mit Aminen wurden für den Einsatz in der chemischen Industrie mit sehr hohen CO<sub>2</sub>-Reinheiten und nicht für Kraftwerksprozesse entwickelt. Die neuen Ansprüche bestehen darin, wesentlich größere Prozessströme unterschiedlicher Zusammensetzung mit möglichst wenig Aufwand und Kosten abzutrennen. Die Reinheit, sowohl des Rauchgases als auch des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Stromes, spielen hierbei nur eine untergeordnete Rolle.

---

Die vorhandenen Prozesse sind bei großen Volumenströmen sehr energieaufwendig und dadurch teuer. Gleichzeitig ist die kontinuierliche Degeneration der Amine durch Verbrennungsprodukte wie beispielsweise  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{HCl}$  sehr hoch. Um die Amindegeneration zu minimieren, ist dementsprechend eine aufwendige Rauchgasreinigung durchzuführen. Auch höhere Sauerstoff-Konzentrationen im Rauchgas fördern den Degradationsprozess [127]. Der hohe Energiebedarf bei der Regeneration der Absorbentien sorgt dafür, dass ein wirtschaftlicher Anlagenbetrieb langfristig wahrscheinlich nur bei einem Verkauf des abgeschiedenen  $\text{CO}_2$ , beispielsweise für EOR, zu erreichen ist. So ist auch die erste großtechnische Umsetzung eines Post-Combustion-Verfahrens, das Boundary Dam Projekt des kanadischen Energieversorgers SaskPower, durch EOR im nahegelegenen Weyburn-Erdölfeld quer finanziert. Die Einbindungsrate des mit Braunkohle gefeuerten 115  $\text{MW}_{\text{el}}$ -Kraftwerks beträgt ca. 80 % [104].

Alternative Post-Combustion-Prozesse waren in den letzten Jahren ebenfalls Gegenstand der Forschung. So gibt es vielversprechende Ansätze, das  $\text{CO}_2$  mit Hilfe von Membranen abzutrennen. Die Herausforderung besteht hierbei in der Erzeugung einer treibenden Druckdifferenz, die eine Wanderung der  $\text{CO}_2$ -Moleküle durch die Membran sicherstellt. Die Forschungen für den Einsatz der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung befinden sich im fortgeschrittenen Entwicklungsstadium. Eine Herausforderung sind die derzeit hohen Kosten in der Herstellung der Membrane, was das Verfahren im Vergleich zur Aminwäsche um ca. 30 % teurer macht [4].

Ein sehr vielversprechendes Verfahren, welches sich auf der Schwelle zur Demoanlage bzw. Demonstration im kommerziellen Maßstab befindet, ist der Carbonate-Looping-Prozess. Als Absorbens zur chemischen Absorption wird gebrannter Kalkstein verwendet. Dieser zirkuliert zwischen zwei Reaktoren bei Temperaturen von ca. 650 bis 900 °C. Im kühleren Reaktor, Karbonator genannt, reagiert das  $\text{CO}_2$  mit dem  $\text{CaO}$  zu  $\text{CaCO}_3$ , während im heißeren Reaktor, dem Kalzinator, diese Verbindung durch den Einfluss von Prozesswärme wieder zerfällt.

Die beschriebenen CCS- bzw. CCU-Verfahren der ersten Generation, Aminwäsche, Oxyfuel mit kryogenem Sauerstoff und IGCC besitzen eine hohe technische Reife und wurden bzw. werden schon kommerziell oder großtechnisch eingesetzt. Sie sind jedoch sehr energieintensiv und gehen daher mit einer signifikanten Reduktion des Prozesswirkungsgrades einher. Dies erhöht den Brennstoffbedarf und führt dadurch zu ökologischen Nachteilen, beispielsweise der Mehrmission von Schadstoffen oder einem erhöhten Wasserverbrauch. Die daraus resultierenden  $\text{CO}_2$ -Vermeidungskosten sind vergleichsweise hoch [51].

Bei den gegenwärtigen wirtschaftlichen Randbedingungen ist der Betrieb einer Anlage der ersten Generation nur in Verbindung mit langfristigen  $\text{CO}_2$ -Abnahmegarantien für EOR realisierbar. So sind weitere CCS-Einheiten in Boundary Dam aufgrund der hohen Kosten nicht realisiert worden [20]. Vielmehr droht den Anlagen im Jahr 2019 die Stilllegung. Eine Studie über das Boundary Dam-CCS/CCU-Projekt legt vielmehr nahe, dass eine Investition in Windenergie auf 20 Jahre gerechnet schon jetzt deutlich günstiger ist [18]. CCU-Einheiten der ersten Generation werden deshalb wohl auch zukünftig nur noch vereinzelt errichtet werden.

Verfahren der zweiten Generation wie beispielsweise Chemical-Looping-Combustion (CLC) oder Carbonate-Looping (CaL) versprechen einen deutlich geringeren Energieaufwand und dadurch



---

große ökonomische wie auch ökologische Vorteile im Vergleich zu den Verfahren der ersten Generation. Die erzielbaren CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten können dadurch mindestens halbiert werden [51]. Diese Verfahren haben die Marktreife zwar noch nicht erreicht, stehen aber auf der Schwelle zum Bau einer Demonstrationsanlage [71, 73, 115, 15]. Sowohl für den CaL- als auch CLC-Prozess ist der Bau einer Demonstrationsanlage im 20 MW<sub>th</sub>-Maßstab der nächste logische Schritt [68].

---

### 1.3 Ableitung des Themas der vorliegenden Dissertation

---

Die Nutzung der CCS/CCU-Technologie ist bei dem derzeitigen technischen Stand notwendig, um das Ziel des Übereinkommens von Paris zu erreichen. Die Verfahren der ersten Generation gehen mit hohen Wirkungsgradeinbußen und damit verbunden hohen CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten einher. Dies führt dazu, dass die CCS/CCU-Technologie bei den derzeitigen Rahmenbedingungen wahrscheinlich nur vereinzelt eingesetzt werden wird. Eine Optimierung bzw. Weiterentwicklung neuer Verfahren ist deshalb geboten.

Eines der vielversprechendsten neuen Verfahren ist das CaL-Verfahren. In den letzten Jahren wurde das Verfahren in mehreren Versuchsanlagen bis zum MW<sub>th</sub>-Maßstab erfolgreich erprobt. Die durchgeführten Untersuchungen fanden jedoch meist mit synthetischem Rauchgas im Karbonator und ohne Oxyfuel-Bedingungen im Kalzinator statt. Ferner fehlten stabile Betriebspunkte, um den Prozess in einem Modell verlässlich abbilden zu können.

Das Erreichen stationärer Sorbenszustände bedarf je nach Makeup-Rate sehr langer Zeiträume, welche unter Umständen auch Tage betragen können. Rechnerisch ist nach einer über der Zeit kumulierten Dosierung der dreifachen Makeup-Menge ein Systeminventar von ca. 95 % ausgetauscht. Bei einem Gesamtinventar von beispielsweise 500 kg und einer Makeup-Rate von 50 kg/h sind also mindestens 30 Stunden für das Erreichen eines stationären Betriebspunkts notwendig. In der Literatur ist bisher noch nicht ansatzweise von solch langen CaL-Betriebspunkten berichtet worden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es deshalb eine vorhandene Versuchsanlage mit zwei gekoppelten Wirbelschichten im 1 MW<sub>th</sub>-Maßstab für das CaL-Verfahren zu ertüchtigen und Langzeitversuche durchzuführen. Die notwendigen Komponenten sollten ausgelegt, installiert und in Betrieb genommen werden. Weiter sollten geeignete Absorbentien ermittelt und unterschiedliche Brennstoffe eingesetzt werden. Die semi-industrielle Größe des Versuchsaufbaus stellt sicher, dass die gewonnenen Daten für eine ausführliche Bewertung der kommerziellen Tauglichkeit des Verfahrens genutzt werden können.

---

### 1.4 Gliederung der Arbeit

---

Die vorliegende Dissertation *Experimentelle Untersuchung des Langzeitverhaltens des Carbonate-Looping-Verfahrens im Megawatt-Technikum* ist das Ergebnis von experimentellen Versuchen am Fachgebiet für Energiesysteme und Energietechnik (EST) an der TU Darmstadt. Ihr Aufbau gliedert sich wie folgt:

---

Im ersten Kapitel wird der Klimawandel, seine möglichen Folgen auf das ökologische und ökonomische Gleichgewicht der Erde und deren Flora und Fauna analysiert. Darauf basierend wird die politische Antwort in Form des Kyoto-Protokolls und des Übereinkommens von Paris beschrieben. Weiter werden die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen, und die Verfahren der CO<sub>2</sub>-Abtrennung im Speziellen, erläutert. Es folgt eine nähere Betrachtung der Vor- und Nachteile der unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennverfahren. Zum Abschluss des Kapitels wird der Gegenstand der vorliegenden Dissertation, die semi-industrielle Demonstration des CaL-Verfahrens über einen langen Zeitraum, abgeleitet.

Das zweite Kapitel behandelt die technischen Grundlagen des CaL-Verfahrens. Zunächst wird die chemische Reaktion des Absorbens und deren chemisches Gleichgewicht betrachtet. Tiefer gehend wird die Kinetik dieser Reaktion, die Deaktivierung durch Verunreinigungen und der Abrieb des Absorbens über die Zeit dargelegt. Am Ende des Kapitels wird die grundlegende Funktionsweise von Wirbelschichten näher erläutert. Darauf aufbauend wird kurz dargestellt, welche Fortschritte in den vergangenen Jahren von unterschiedlichen CaL-Versuchsanlagen gewonnen wurden.

Im folgenden Kapitel wird die Optimierung der Versuchsanlage, basierend auf den Anforderungen des CaL-Prozesses im kommerziellen Einsatz, und die Vorbereitungen der Langzeitversuche näher beschrieben. Dabei wird zunächst die Auslegung, der Bau und die Inbetriebnahme ausgewählter Komponenten dargelegt. Weiter wird die Konzeption und Realisierung einer beheizten Laborwirbelschicht für die Untersuchung von Kalksteinproben erläutert. Die Ergebnisse dieser Versuche fließen in die Auswahl der verwendeten Kalksteinsorten und die Auswertung der Aktivität von Proben aus den 1 MW<sub>th</sub>-Versuchen ein. Anschließend wird der Versuchsaufbau und die verwendete Messtechnik beschrieben und eine Fehlerabschätzung durchgeführt. Zum Ende des Kapitels werden für die Auswertung wichtige Bewertungsparameter definiert.

Das vierte Kapitel beginnt mit einer kurzen Vorstellung der einzelnen Versuchskampagnen und einer kurzen Beschreibung der wesentlichen Erkenntnisse. Ferner folgt eine kurze Diskussion der Stabilität einzelner Betriebspunkte und die Identifikation wichtiger Zeiträume für die Auswertung des CaL-Verfahrens.

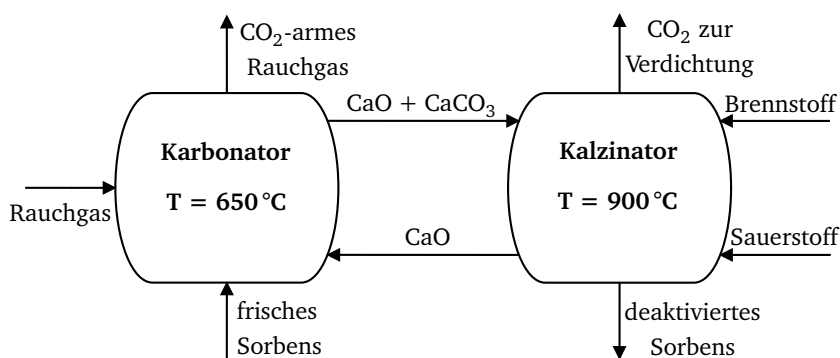
Im fünften Kapitel erfolgt die Diskussion der Versuchsergebnisse. Dies geschieht mit Hilfe einer Vielzahl an während der Versuche gemessenen Parametern und Auswertung der in regelmäßigen Abständen gewonnenen Proben. Zunächst wird die Massen- und Energiebilanz der Versuche geschlossen. Weiter erfolgt die Analyse der Reaktorprofile für Druck und Temperatur und der gemessenen Abrasion des Sorbens. Ferner stehen unterschiedliche Einflussfaktoren auf die CO<sub>2</sub>-Abscheideeffizienz und das Verhalten des Absorbens über die Zeit im Fokus der Betrachtungen.

Zum Abschluss dieser Arbeit werden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und der CaL-Prozess mit Bezug zu möglichen Anwendungsbereichen bewertet. Es erfolgt eine persönliche Einschätzung der notwendigen politischen und gesellschaftlichen Rahmenbedingungen für eine erfolgreiche Kommerzialisierung des CaL-Verfahrens.



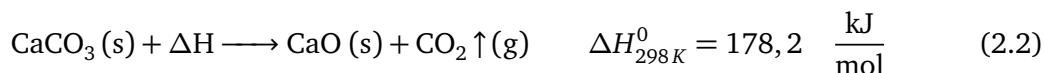
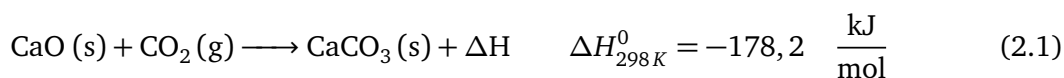
## 2 Technische Grundlagen des Carbonate-Looping-Prozesses

Das sogenannte Carbonate-Looping-Verfahren (CaL) ist ein Post-Combustion-Prozess der zweiten Generation zur Abscheidung von  $\text{CO}_2$  aus großindustriellen Rauchgasquellen. Die technische Umsetzbarkeit wurde in der letzten Dekade in vielen unterschiedlichen Versuchsanlagen und Konfigurationen nachgewiesen. Die Größenordnungen beginnen beim Labormaßstab von wenigen kW und reichen hin bis zum Technikum mit einigen MW thermischer Leistung. Das Carbonate-Looping-Verfahren, welches auch als Calcium-Looping-Verfahren bezeichnet wird, kann in eine oxyfuelgefeuerte und eine indirekt beheizte Variante unterschieden werden. Das Verfahrensschema des direkt gefeuerten CaL-Prozesses ist in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1.:** Verfahrensschema des Oxy-gefeuerten CaL-Prozesses

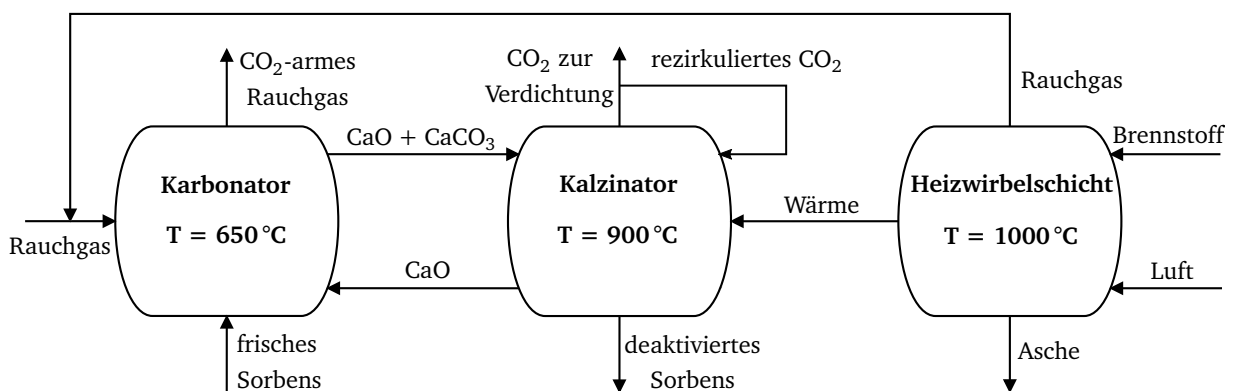
Das CaL-Verfahren verwendet als Absorbens natürlichen Kalkstein mit einem hohen Gehalt an  $\text{CaCO}_3$ . Dieser zirkuliert zwischen zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren, in denen unter dem Prinzip der Absorption von  $\text{CO}_2$  ein reversibler Prozess der Karbonisierung bzw. Kalzinierung stattfindet. Die Abgase werden in den sogenannten Karbonator geleitet, wo das  $\text{CO}_2$  bei ca.  $650\text{ °C}$  in einer exothermen Reaktion mit dem  $\text{CaO}$  zu Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) abgetrennt wird. Das nahezu  $\text{CO}_2$ -freie Rauchgas wird der Umgebung zugeführt. Das als  $\text{CaCO}_3$  gebundene  $\text{CO}_2$  wird in den zweiten Reaktor, den Kalzinator, transportiert. Dort wird das  $\text{CaCO}_3$  bei einer Temperatur von ca.  $900\text{ °C}$  gebrannt und dadurch das  $\text{CO}_2$  in einer endothermen Reaktion wieder ausgetrieben. Während das freiwerdende  $\text{CO}_2$  für die weitere technische Behandlung abgezogen werden kann, wird das regenerierte  $\text{CaO}$  zurück in den Karbonator geführt. So wird ein geschlossener Kreislauf gebildet. Die Reaktionsgleichungen im Karbonator (2.1), respektive Kalzinator (2.2) lauten wie folgt:



Das Sorbens zeigt nach mehreren Reaktionszyklen eine abnehmende Affinität  $\text{CO}_2$  einzubinden. Diese Deaktivierung ist hauptsächlich auf Versinterung der Partikelporen durch die hohen Temperaturen und den Einwirkungen von Verunreinigungen wie Asche und Schwefel zurückzuführen [2]. Um der Deaktivierung des Sorbens entgegenzuwirken, ist es deshalb notwendig einen konstanten Stoffstrom an frischem Sorbens zuzuführen. Dieser Zustrom wird im folgenden Makeup genannt. Das Verfahren wurde im Jahr 1994 erstmals von Heesink und Temmink als ein mögliches Verfahren sauberer Kohleverbrennung benannt [70] und von Shimizu et al. 1999 erstmals unter Nutzung gekoppelter Wirbelschichten genauer beschrieben [128]. Es folgten die ersten reaktionskinetischen Untersuchungen und detaillierte Vorschläge zur Beheizung des Kalzinators durch Abanades et al. [1, 3].

Der Wärmeeintrag im Kalzinator durch Verbrennung von festen Brennstoffen führt zu einigen prozesstechnischen und energetischen Nachteilen. So sorgt die Feuerung mit fossilen Brennstoffen, Biomasse oder Ersatzbrennstoffen für einen direkten Eintrag von Rückstandsprodukten in das Sorbens. Dies führt zu einer Anreicherung von inerten Stoffen und eine partielle Deaktivierung durch Reaktion des  $\text{CaO}$  mit Schwefel bzw. Chlor. Auch die unvermeidbaren Temperaturspitzen im Kalzinator können zu einer schnelleren Versinterung des Sorbens führen. Durch die schnellere Verunreinigung und die höhere Versinterung wird die Deaktivierung des Sorbens beschleunigt. Dies führt zu einer größeren Zufuhr des notwendigen Makeup-Stroms. Somit steigt sowohl der notwendige Wärmebedarf im Kalzinator für die Aufheizung als auch Erstkalzinierung des Kalksteins. Energetisch steigt durch die Oxy-Feuerung und dem damit einhergehenden Bedarf an technisch reinem Sauerstoff der elektrische Eigenbedarf durch dessen kryogene Erzeugung.

Als potentielle Weiterentwicklung des CaL-Verfahrens kann deshalb der indirekt beheizte CaL-Prozess bezeichnet werden. Zur energetischen Optimierung wird der Kalzinator nicht direkt, sondern indirekt mit Wärmeübertragern oder Wärmeträgern, beheizt. Dadurch wird sowohl der höhere elektrische Eigenbedarf durch die kryogene  $\text{O}_2$ -Erzeugung als auch der negative Effekt der Oxy-Feuerung vermieden. In Abbildung 2.2 ist das Verfahrensschema des indirekt beheizten CaL-Prozesses dargestellt.



**Abbildung 2.2.:** Verfahrensschema des indirekt beheizten CaL-Prozesses

---

Das CaL-Verfahren wird um einen dritten Heizreaktor erweitert. Dieser liefert in einer mit festen Brennstoffen befeuerten Heizwirbelschicht die notwendige Energie für den Kalzinator. Die Energieübertragung erfolgt mittels eines Wärmeübertragers oder direkt über einen festen Wärmeträger. Um das erzeugte  $\text{CO}_2$  im Kalzinator nicht mit  $\text{N}_2$  zu verdünnen, wird ein Teil des  $\text{CO}_2$ -Stroms wieder in den Kalzinator zurückgeführt, um diesen zu fluidisieren. Möglich wäre auch eine Fluidisierung mit Dampf, dies würde allerdings den Energieaufwand und die Kosten erhöhen. Nachteil des Verfahrens mit indirekter Beheizung ist der erhöhte Rauchgasstrom, der in den Karbonator geführt werden muss und damit sowohl Karbonator als auch Kalzinator stark vergrößert. Die Investitionskosten sind dadurch deutlich größer. Weiter wird der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Kalzinator durch das Fehlen von Dampf aus dem Brennstoff deutlich angehoben. Dadurch steigt die Versinterung des Sorbens und die Reaktionsgeschwindigkeit wird stark abgesenkt.

Bei Abwägung der Vor- bzw. Nachteile der unterschiedlichen CaL-Verfahren ist kein klarer Vorteil für eines der Konzepte erkennbar. Die leichten Wirkungsgradvorteile des indirekten Verfahrens stehen den deutlich größeren Investitionskosten genauso gegenüber wie der Verfahrensvorteil durch einen geringeren Eintrag von Verunreinigungen dem deutlich höheren  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Kalzinator und der damit verbundenen größeren  $\text{CO}_2$ -Reinheit. Ferner gilt es zu beachten, dass die indirekte Beheizung des Kalzinators noch Forschungsbedarf aufweist. Das CaL-Verfahren mit indirekter Beheizung eignet sich nur sehr eingeschränkt zur Nachrüstung bestehender Kraftwerke und ist eher als alleinstehender Neubau eine gute Option.

Natürlicher Kalkstein besitzt je nach Herkunft unterschiedliche Eigenschaften. So besteht er nicht zu 100 % aus reinem  $\text{CaCO}_3$ . In kommerziell genutzten Kalksteinsorten liegt  $\text{CaCO}_3$  meist mit über 90 % vor. Je nach Herkunft sind zum Teil schwankende Anteile aus Tonmineralien ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{MgO}_6$  und  $\text{AlO}_6$ ), Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Gips ( $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und andere Bestandteilen enthalten [112]. Des Weiteren können noch andere Verunreinigungen wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und in den Kristallgittern eingelagerte Fremdionen vorhanden sein [77]. Auch die Porosität, die Härte und die Struktur der unterschiedlichen Kalksteinarten schwanken zum Teil sehr stark. Daraus resultiert eine unterschiedlich große aktive Oberfläche, welche der  $\text{CO}_2$ -Einbindung zur Verfügung steht. Während des CaL-Prozesses unterliegt der Kalkstein regelmäßig wechselnden Karbonisierungs- und Kalzinierungsreaktionen, thermischen Belastungen durch Aufheiz- und Abkühlphasen und Abriebsvorgängen in der Wirbelschicht. Alle Vorgänge führen zu einer Homogenisierung und damit Verkleinerung der Partikeloberfläche. Dies führt mit zunehmender Zyklenzahl zu einer Minderung der  $\text{CO}_2$ -Aufnahmefähigkeit. Die beschriebenen Effekte sind bei verschiedenen Kalksteinsorten unterschiedlich stark ausgeprägt und weisen dadurch abweichende Reaktivitäten bei sonst gleichen Bedingungen auf.

Das CaL-Verfahren im Allgemeinen ist eine wirkungsvolle und umweltfreundliche Methode, die  $\text{CO}_2$ -Emission bei der Nutzung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern signifikant zu reduzieren. Der notwendige Kalkstein kommt weltweit in großen Mengen vor und wird üblicherweise im Tagebau gewonnen. Das regelmäßig ausgetauschte Material kann in der Zementherstellung als Rohstoff verwertet werden. Dies macht das CaL-Verfahren im Verhältnis zu alternativen  $\text{CO}_2$ -Abscheideverfahren vergleichsweise günstig. Auch der Energiebedarf für die  $\text{CO}_2$ -Abscheidung

---

fällt beim CaL-Prozess geringer aus als bei konkurrierenden Post-Combustion-Verfahren. Die hohe Effizienz kann zukünftig wesentlich zur Ressourcenschonung, Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit bei der Stromerzeugung aus kohlenstoffhaltigen Brennstoffen mit gleichzeitiger CO<sub>2</sub>-Abscheidung beitragen.

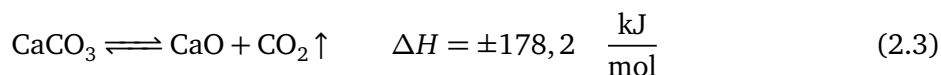
Die maximal mögliche Absorptionsrate im Karbonator liegt nicht bei 100 %. Sie ist vielmehr durch das chemische Gleichgewicht limitiert. Die minimal mögliche CO<sub>2</sub>-Konzentration im Karbonator entspricht der Gleichgewichtskonzentration und hängt von den vorherrschenden Prozessbedingungen im CaL-Prozess ab. Im Wesentlichen sind hier die Prozess Temperatur bzw. der Prozessdruck, welche über das chemische Gleichgewicht die mögliche Austrittskonzentration an CO<sub>2</sub> vorgeben, das molare Verhältnis von aktivem CaO zu CO<sub>2</sub> und die Kinetik zu nennen. Auch die Beschaffenheit und die Zusammensetzung des Kalksteins können einen Einfluss haben. Die Wahl des Sorbens ist durch die geografische Lage einer möglichen CaL-Einheit aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten häufig vorgegeben. Die Zyklenzahl und die Prozessbedingungen hingegen, im Wesentlichen sind hier Temperatur, Druck und Abgaszusammensetzung zu nennen, sind Faktoren, die im CaL-Prozess direkt beeinflusst werden können. In den folgenden Abschnitten werden die genannten Punkte näher betrachtet.

---

## 2.1 Chemisches Gleichgewicht

---

Um die Reaktion im System CaO-CaCO<sub>3</sub> näher zu beschreiben, wird zunächst das chemische Gleichgewicht betrachtet [52]:



Das CaCO<sub>3</sub> zerfällt reversibel nach Gleichung (2.3) unter Wärmezufuhr in CaO und CO<sub>2</sub>. Diese ist die Kalzinations- oder Kalzinierungsreaktion. Die Rückreaktion wird Karbonation oder Karbonisierung genannt. Die Reaktion wird allgemein auch als dynamische Gleichgewichtsreaktion betrachtet, da sie sowohl in die eine, als auch in die andere Richtung ablaufen kann. Das chemische Gleichgewicht von Gleichung (2.3) ist insbesondere vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck, von der Temperatur und dem Umgebungsdruck abhängig. Sie folgt damit dem Prinzip des kleinsten Zwangs von Le Chatellier.

Aus einem Feststoff-Edukt (CaCO<sub>3</sub>) wird je ein Mol CaO und ein Mol CO<sub>2</sub> als Produkt. Eine Erniedrigung des Prozessdruckes führt also zu einer Verlagerung der Reaktion in Richtung der rechten Gleichungsseite. Dieser Zerfall ist begünstigt, wenn der CO<sub>2</sub>-Partialdruck der Atmosphäre geringer ist als der Gleichgewichtspartialdruck  $P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$  von CO<sub>2</sub>. Andererseits wird CaO und CO<sub>2</sub> wieder zu CaCO<sub>3</sub> reagieren, wenn der CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Produktgas größer als der Gleichgewichtspartialdruck ist. Voraussetzung dafür ist aber genügend CaO und eine ausreichende Verweildauer des CO<sub>2</sub>, um den Masseübergangswiderstand überwinden zu können.

Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ändert sich die Konzentration der Edukte und Produkte nicht mehr. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes lässt sich bestimmen, ab wann

---

sich die Reaktion im System CaO-CaCO<sub>3</sub> im Gleichgewicht befindet:

$$K_a = \exp\left(\frac{-\Delta G_{rxn}^0(T)}{RT}\right) \text{ atm} \quad (2.4)$$

Der theoretische Gleichgewichtspartialdruck  $P_{CO_2}^{eq}$  kann mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante  $K_a$  der chemischen Reaktion im System CaO-CaCO<sub>3</sub> gewonnen werden [80]. In Gleichung (2.4) ist  $\Delta G_{rxn}^0(T)$  die Standard-Gibbs-Energie unter Normalbedingung der Gleichung (2.3). Zu ihrer Berechnung können tabellarisierte thermochemische Werte aus [34] benutzt werden.

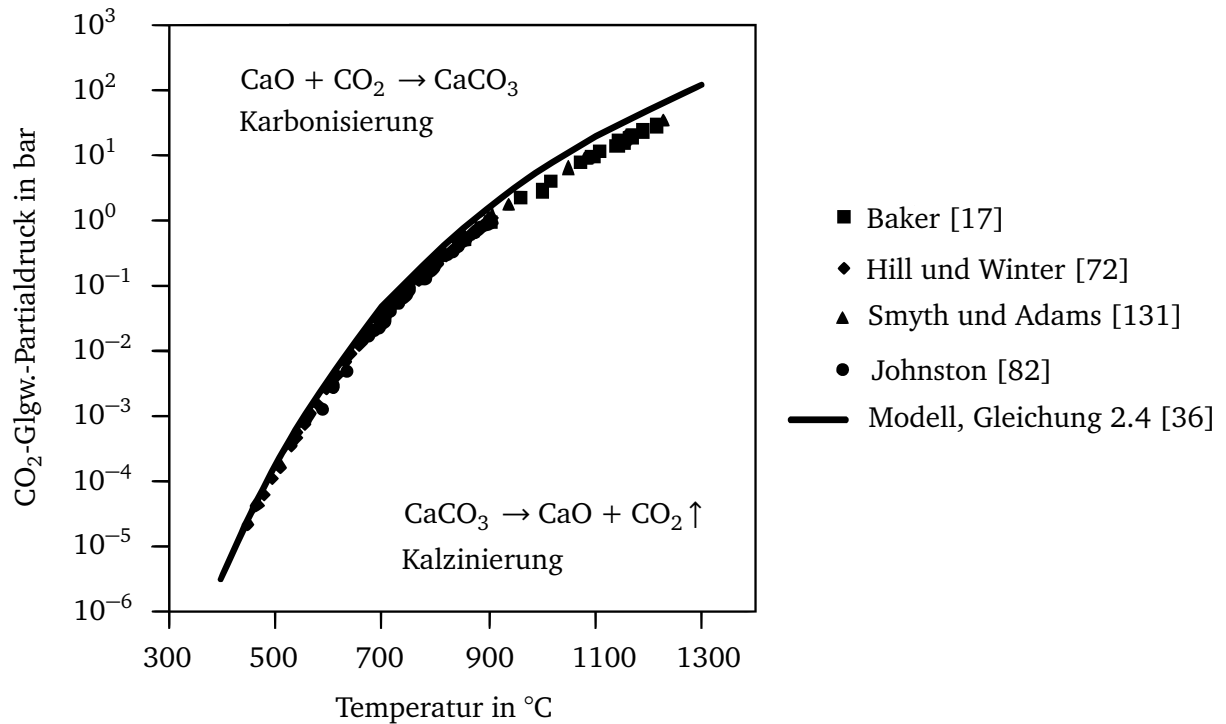
Das chemische Gleichgewicht sagt nichts über die Geschwindigkeit einer Reaktion aus. Beispielsweise befindet sich das Gleichgewicht unter Umgebungsbedingungen mit nahe 100 % auf der Seite von CaCO<sub>3</sub>. Die Geschwindigkeit mit der die Reaktion abläuft ist dann allerdings extrem langsam, was eine wirtschaftliche CO<sub>2</sub>-Einbindung nicht möglich macht. Auf Basis dieser Überlegungen muss ein Kompromiss zwischen gutem Gleichgewicht und geeigneter Geschwindigkeit der Reaktion gefunden werden.

Die Kalzinierung verläuft endotherm. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt also eine Begünstigung der Kalzinierungsreaktion. Dadurch ist das chemische Gleichgewicht deutlich schneller als im Fall der Karbonisierungsreaktion erreicht. Im Gegensatz zur Karbonisierung spielt die Reaktionszeit der Kalzinierung nur eine untergeordnete Rolle. Sie läuft bei den in Frage kommenden Temperaturen unter atmosphärischem Druck innerhalb weniger Sekunden zu fast 100 prozentiger Konversion ab [129].

In der Vergangenheit wurden viele Untersuchungen über den Gleichgewichtspartialdruck von CO<sub>2</sub> resultierend aus dem Zerfall von CaCO<sub>3</sub> durchgeführt. Die gewonnenen Daten der verschiedenen Studien [17, 72, 131, 82, 36] werden in Abbildung 2.3 dargestellt [52]. Die Abbildung zeigt den Gleichgewichtspartialdruck von CO<sub>2</sub> durch den Zerfall von CaCO<sub>3</sub> in der Temperaturspanne von 400 bis 1300 °C. Die experimentellen Ergebnisse aller Studien sind nahezu identisch und zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Gleichgewichtspartialdruck, der mit Hilfe von Gleichung (2.4) gewonnen werden kann.

Im Bereich unterhalb der Gleichgewichtskurve findet eine Kalzinierung, oberhalb eine Karbonisierung statt. Für die Erzeugung eines reinen CO<sub>2</sub>-Abgasstroms unter Normaldruck ( $p_{CO_2} = 1013,5 \text{ hPa}$ ) ist eine Temperatur von mindestens 900 °C notwendig. Bei niedrigeren CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ist die Mindesttemperatur entsprechend niedriger. Die optimale Temperatur zur Kalzinierung hängt also von den Bedingungen des Prozesses ab und liegt normalerweise zwischen 850 und 950 °C.

Für eine effektive Absorption des CO<sub>2</sub> ist hingegen eine Temperatur in den niedrigeren Regionen notwendig, da der CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtspartialdruck möglichst gering sein sollte. Beispielsweise beträgt  $p_{CO_2}$  bei 650 °C ungefähr 0,01 bar. Dies entspricht einer rechnerischen Absorptionsrate von ca. 93 % eines Rauchgases mit einem Anteil von ca. 15 % CO<sub>2</sub> bei einem bar Umgebungsdruck. Eine zu starke Erniedrigung der Temperatur führt jedoch zu einer erheblichen Verlangsamung der Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit. Um die Reaktionsrate gleich zu halten,



**Abbildung 2.3.:** Experimentelle Ergebnisse des  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdrucks bei atmosphärischen Bedingungen in Abhängigkeit der Temperatur, eigene Darstellung nach [52]

müsste die Verweilzeit im Reaktor erhöht werden. Weiter zeigt die Abbildung auch, dass eine Erniedrigung der Temperatur bei einem konstanten Druck oder die Erhöhung des Umgebungsdruckes bei einer konstanten Temperatur das Gleichgewicht zu Gunsten von  $\text{CaCO}_3$  verschiebt. Dies kommt dadurch zustande, dass der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck relativ zum Gleichgewichtspartialdruck mit  $\text{CaCO}_3$  erhöht wird.

Baker führte umfangreiche Messungen zur Kalzinierung von reinem  $\text{CaCO}_3$  durch. Mit der Least-Square-Methode berechnete er aus seinen Versuchsdaten folgende häufig zitierte Näherungsgleichung für den Gleichgewichtspartialdruck [17]:

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = \exp\left(7,079 - \frac{38000}{4,574 T_{(^{\circ}\text{C})}}\right) \text{atm} \quad (2.5)$$

Die Gleichung (2.5) zeigt im Bereich von  $T = 800 - 1240^{\circ}\text{C}$  für einem Umgebungsdruck  $p \geq 1 \text{ bar}$  laut Baker eine hinreichende Genauigkeit.

Auch Silcox et al. [130] leitete ein mathematisches Modell für die Kalzinierung von dispersem  $\text{CaCO}_3$  her. Die entwickelte Korrelation wird für Temperaturen zwischen 600 und 900 °C ebenfalls häufig in der Literatur zitiert:

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = 4,137 \cdot 10^{12} \left(-\frac{20474}{T_{(\text{K})}}\right) \text{atm} \quad (2.6)$$

In der Korrelation von Silcox liegt die Gleichgewichtskonzentration ab einer Temperatur  $\geq 900^\circ\text{C}$  bei 100 %. Aktuellere Untersuchungen von Hu und Scaroni [75] als auch von Garcia et al. [55] zeigten eine gute Übereinstimmung der oben dargestellten Gleichungen mit den Versuchsergebnissen. Die Gleichung (2.6) erwies sich als etwas genauer. Aus diesem Grund werden alle folgenden Berechnungen mit dieser Korrelation durchgeführt.

Als angemessene Karbonisierungstemperatur im CaL-Verfahren hat sich ca.  $650^\circ\text{C}$  etabliert [4]. Die Gleichgewichtskonzentration des  $\text{CO}_2$   $c_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{GGW}}$  liegt demnach bei ca. 1,2 %. Unter Berücksichtigung einer durchschnittlichen  $\text{CO}_2$ -Konzentration eines Kohlekraftwerks zwischen 12 und 15 % lässt sich mit Hilfe von Gleichung (2.7) die maximal mögliche Karbonatorabsorptionseffizienz  $E_{\text{Karb}, \text{max}}$  auf knapp über 90 % berechnen.

$$E_{\text{Karb}, \text{max}} = 1 - \frac{c_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{GGW}}}{c_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{ein}}} \quad (2.7)$$

---

## 2.2 Reaktionskinetik und Deaktivierung des Kalksteins

---

Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen und physikalisch-chemischen Vorgängen. Dazu gehören beispielsweise die Diffusion oder die Stoffabscheidung an Oberflächen. Im folgenden Abschnitt wird sowohl die Mikrokinetik, die sich mit dem zeitlichen Ablauf einer Reaktion beschäftigt, als auch die Makrokinetik, welche den Einfluss des makroskopischen Wärme- und Stofftransports betrachtet, der Kalzinierung und Karbonisierung näher erläutert [58].

Die Kinetik des Systems  $\text{CaO-CaCO}_3$  ist sehr komplex und wird von einer Vielzahl verschiedener Faktoren beeinflusst. Wie bei jeder chemischen Reaktion spielt die Thermodynamik eine große Rolle. Im Kapitel (2.1) wurde bereits beschrieben, dass eine Erhöhung des Druckes zu einer Verlagerung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung  $\text{CaCO}_3$  führt. Daraus folgt eine Verlangsamung bzw. ein Stopp der Kalzinierungsreaktion. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt dagegen eine Begünstigung und Beschleunigung der Kalzinierung. Auch die Zusammensetzung der Reaktionsatmosphäre und die Größe und Porosität des Partikels spielen eine zentrale Rolle.

Eine sehr bedeutende Größe zur Beurteilung des Kalksteins ist die molare Konversion bzw. die  $\text{CO}_2$ -Aufnahmefähigkeit  $X$ . Diese wurde von Sun et al. als Quotient der reagierten Kalziummenge  $n_{\text{Ca}, \text{Karb}}$  mit der gesamten Menge  $n_{\text{Ca}, \text{Ges}}$  wie folgt definiert [136]:

$$X = \frac{n_{\text{Ca}, \text{Karb}}}{n_{\text{Ca}, \text{Ges}}} \quad (2.8)$$

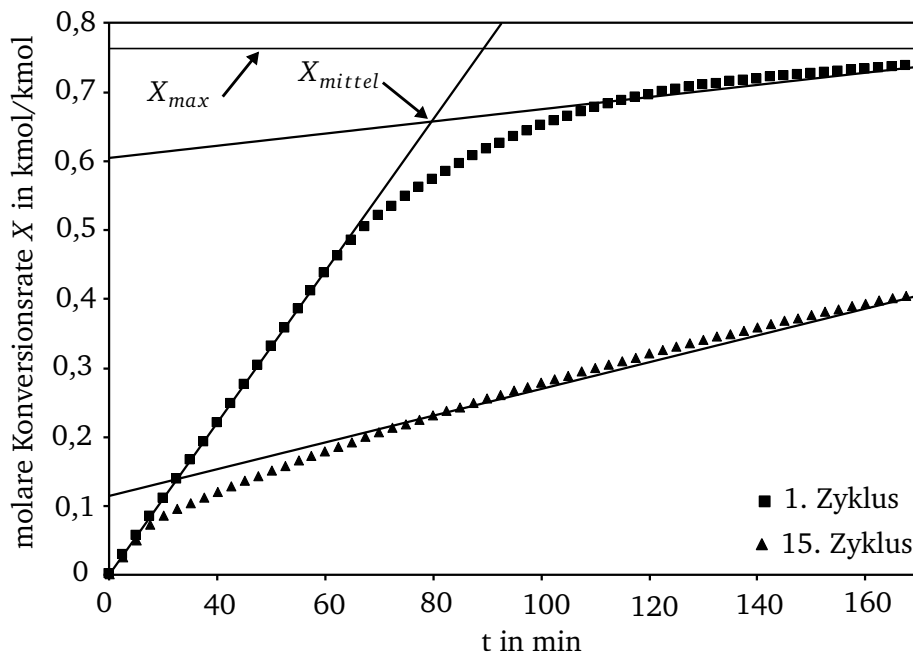
Die  $\text{CO}_2$ -Einbindung lässt sich in zwei unterschiedliche Bereiche unterteilen. Eine schnell ablaufende, chemisch kontrollierte und eine langsame, diffusionsgesteuerte Reaktion. Im schnellen



Teil reagieren die  $\text{CO}_2$ -Moleküle homogen mit der inneren Partikeloberfläche und die Reaktionsrate ist vergleichsweise hoch und nahezu konstant. Auf diese Weise bildet sich eine dünne Karbonatschicht, welche die feinen Poren überlagert bzw. teilweise einschließt. Sobald die sich bildende Karbonatschicht eine gewisse Dicke erreicht hat, müssen die  $\text{CO}_2$ -Moleküle erst zum verbliebenem  $\text{CaO}$  diffundieren, bevor eine Reaktion erfolgen kann. Die Reaktionsrate senkt sich demnach immer weiter ab.

In Abbildung 2.4 ist die molare Konversion in Abhängigkeit der Zeit für eine Kalksteinprobe in einer Laborwirbelschicht dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Reaktionsrate für den ersten Zyklus zu Beginn nahezu konstant ist, ab dem Punkt  $X_{\text{mittel}}$  abknickt, und langsam gegen eine maximale molare Konversionsrate  $X_{\text{max}}$  konvergiert. Die zwei unterschiedlichen Reaktionsbereiche sind durch Geraden approximiert. Der Schnittpunkt  $X_{\text{mittel}}$  stellt den Übergang vom chemisch in den diffusiv kontrollierten Teil dar. Untersuchungen haben gezeigt, dass zwischen 65 und 75 % der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme bei  $650^\circ\text{C}$  im chemisch kontrollierten Teil stattfinden. Unterschiedliche Kalksteinsorten zeigen hier relativ ähnliche Eigenschaften. Der Beginn von  $X_{\text{mittel}}$  und der Grenzwert  $X_{\text{max}}$  weichen aber zum Teil deutlich voneinander ab, sodass die maximalen molaren Konversionen sich stark voneinander unterscheiden können [63]. Um die Aufenthaltszeit und damit die Anlagengröße zu limitieren, ist es sinnvoll industrielle Anwendungen wie das CaL-Verfahren auf die chemisch kontrollierte Reaktion auszulegen.

Abbildung 2.4 zeigt weiter auch die zeitliche molare Konversion nach dem 15. Zyklus. Das heißt, der Kalkstein wurde nach der Karbonisierung auf  $900^\circ\text{C}$  aufgeheizt und kalziniert. Danach folgt eine weitere Zugabe von  $\text{CO}_2$  bei  $650^\circ\text{C}$ . Diese Prozedur wurde 15 mal wiederholt.



**Abbildung 2.4.:** Zeitlicher Verlauf der molaren Konversion einer frischen Kalksteinprobe in einer Laborwirbelschicht



---

Es ist zu erkennen, dass der Übergang in den zweiten Reaktionsabschnitt deutlich schneller beginnt. Auch die maximale Konversion  $X_{max}$  kann theoretisch erst nach einer sehr langen Zeit erreicht werden. Diese Beobachtung wird als Deaktivierung des Sorbens bezeichnet. Diese beobachtete Zyklenfestigkeit charakterisiert die Kalksteineigenschaft, dass sich die molare Konversion in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei sonst gleichbleibenden Bedingungen stetig vermindert.

Die Untersuchung dieser Deaktivierung des Sorbens war in den letzten Jahrzehnten Gegenstand mehrerer Forscherteams. Demnach ist die sich vermindernde  $\text{CO}_2$ -Aufnahmefähigkeit auf die stetig fortschreitende Versinterung der Porenstruktur zurückzuführen. Mikroskopisch findet eine Umwandlung der feinen Mikroporen in größere Makroporen statt. Dadurch nimmt die der schnellen Reaktion zur Verfügung stehende innere Partikeloberfläche stetig ab [98]. Hauptsächlich sind die Verweilzeit und die Temperatur bei der Kalzinierung, sowie die Reaktionsatmosphäre als ursächliche Faktoren benannt.

Ebenfalls sehr wichtig ist die Zusammensetzung der Reaktionsatmosphäre.  $\text{CO}_2$  hemmt die Kalzinierung. Je größer der Partialdruck anderer inerter Gase ist, desto eher wird diese beschleunigt. Manche bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehenden Gase, beispielsweise  $\text{SO}_2$  oder  $\text{HCl}$ , können zu einer Degeneration des Sorbens führen. Diese reagieren mit dem  $\text{CaCO}_3$  oder dem  $\text{CaO}$  und bilden eine Schicht auf der Oberfläche aus. Die Produkte dieser Reaktionen sind im allgemeinen sehr stabil und zersetzen sich nicht wieder. Dadurch steht weniger  $\text{CaO}$  für den CaL-Prozess zur Verfügung. Durch die gebildete Schicht auf der Oberfläche wird die Mobilität von  $\text{CO}_2$  verringert und so die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert. Die insbesondere durch  $\text{SO}_2$  erzeugte Deaktivierung des Sorbens wird in Abschnitt (2.2.5) näher untersucht. Weitere wichtige Faktoren sind die Größe und die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel.

Bisher haben sich mehrere Untersuchungen mit den Eigenschaften von vielen verschiedenen Kalksteinen befasst [91, 37, 29]. Die Kalzinierung von unterschiedlichen Kalksteinen unter denselben Umgebungsbedingungen führten immer zu differierenden Partikeloberflächen, Porositäten und Reaktionsgeschwindigkeiten. Hansen et al. [69] fanden ferner heraus, dass geologisch älterer Kalkstein kompakter und kristalliner ist als jüngerer Kalkstein. Jüngerer Kalkstein hat also tendenziell eine größere Reaktivität und Absorptionskapazität. Allgemein kann gesagt werden, dass eine möglichst geringe Kalzinatortemperatur anzustreben ist. Dadurch vermindert sich die Deaktivierung des Kalksteins und es wird weniger Energie im Kalzinator benötigt.

Aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Einflussfaktoren und der Tatsache, dass es sich um eine Feststoffreaktion handelt, sind nach [101] allgemein verlässliche Versuchsdaten unverzichtbar. Im Folgenden werden die wichtigsten bisher untersuchten Einflussfaktoren auf die Kalzinierungsreaktion zusammengefasst und deren Einfluss beschrieben.

---

### 2.2.1 Modelle der Reaktionskinetik

---

Viele der Einflussfaktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Karbonisierung, wie die lokale  $\text{CO}_2$ -Konzentration an der Reaktionsoberfläche, die Porengeometrie oder die Oberflächentemperatur lassen sich nicht oder nur sehr schlecht messen. Für eine quantitative Betrachtung ist deshalb ein mathematisches Modell zur Beschreibung der makrokinetischen Prozesse notwendig. In der Literatur werden mehrere Modelle für die Beschreibung der Reaktionsoberfläche verwendet. In einer Arbeit von Garcia-Labiano et al. [55] werden häufig benutzte Modelle an zwei unterschiedlichen Kalksteinen und einem Dolomitgestein verifiziert. Im Folgenden soll eine kleine Übersicht über die gängigen Modelle geliefert werden.

Das *Changing grain size model (CGSM)* von Georgakis, Chang und Szekely [57] geht von nicht porösen und einheitlich rund geformten  $\text{CaCO}_3$ -Körnern aus. Der anfängliche Kornradius schrumpft mit fortschreitender Reaktion des  $\text{CaCO}_3$  zu  $\text{CaO}$ . Das entstehende  $\text{CaCO}_3$  wächst mit einer porösen Struktur um das  $\text{CaO}$  herum. Das Schrumpfen ist durch das geringere molare Volumen des  $\text{CaO}$  gegenüber dem Ausgangsprodukt zu erklären. Fuertes et al. stellten in ihren Untersuchungen eine tatsächliche Abnahme des Kerndurchmessers von ca 3-5 % fest [53].

Das *Shrinking core model (SCM)* von Hu und Scaroni [75] definiert hingegen eine genaue Reaktionsoberfläche zwischen dem  $\text{CaO}$  und dem  $\text{CaCO}_3$ . Diese bewegt sich mit Fortschreiten der Reaktion in Richtung des Partikelmittelpunktes und sorgt damit für einen sich stetig verkleinernden Kern an aktivem  $\text{CaCO}_3$ , welches an der Reaktion teilnimmt. Das Partikel wird dabei als isotherm und rund idealisiert.

Borgwardt [23] benutzte für seine Auswertung das *Uniform conversion model (UCM)*. Dieses nimmt an, dass die Partikel durchgehend gleichmäßig kalziniert werden. Das Modell stellt eine starke Idealisierung dar und ist nur für sehr kleine Partikel zwischen 1 und  $90\text{ }\mu\text{m}$  geeignet. Das *Langmuir-Hinselwood mechanistic model* basiert hingegen auf der Adsorptionstheorie. Die Ad- und Desorption von  $\text{CO}_2$  auf der Partikeloberfläche wird modelliert, um die chemischen Reaktionen auf der Oberfläche des Partikels zu beschreiben. Für die Darstellung der aktiven Oberflächenfraktionen, die vom  $\text{CO}_2$  besetzt werden, finden in der Literatur verschiedene Isothermen Verwendung. Isothermen sind Funktionen, die beschreiben, wie viel von der aktiven Oberflächen des Kalksteins vom  $\text{CO}_2$  besetzt wird. Am häufigsten werden die Langmuir- und die Freundlich-Isotherme benutzt.

Keines der aufgeführten Modelle kann pauschal als geeigneter bezeichnet werden. Durch die Vielzahl der Einflussfaktoren sind die Versuchsergebnisse verschiedener Autoren zum Teil sehr unterschiedlich. Dadurch kann je nach Situation ein Modell bessere Ergebnisse liefern als ein anderes und umgekehrt. Garcia-Labiano et al. verwenden beispielsweise für Kalkstein das CGSM-Modell und für Dolomit das SCM-Modell. Letztendlich erzielen sie aber mit dem *Langmuir-Hinselwood mechanistic model* in Verbindung mit einer Freundlich-Isothermen die besten Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen [55].

---

### 2.2.2 Einfluss der CO<sub>2</sub>-Konzentration auf die Kalzinierungsgeschwindigkeit

---

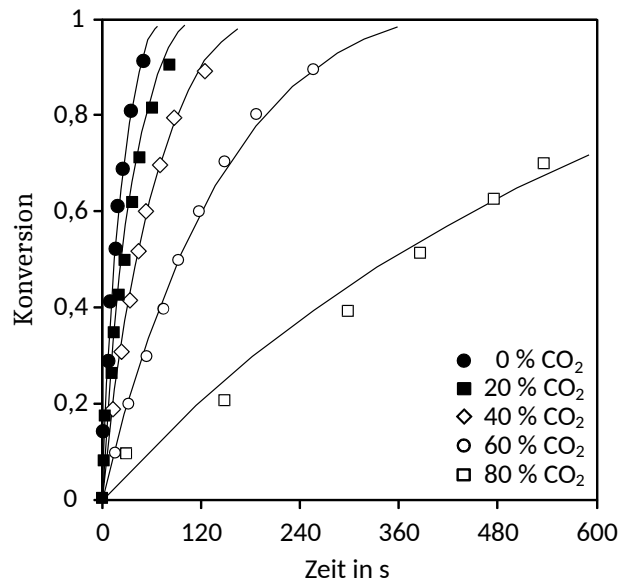
Wie in Kapitel (2.1) dargestellt hängt die Reaktion im System CaO/CaCO<sub>3</sub> zunächst von der CO<sub>2</sub>-Konzentration ab. Im Karbonator fördert eine hohe CO<sub>2</sub>-Konzentration die Absorption im Kalzinator hemmt sie den Zerfall von CaCO<sub>3</sub>. Während die Konzentration im Karbonator durch das zu reinigende Rauchgas festgelegt ist, besteht im Kalzinator die Möglichkeit durch Mischung mit einem leicht abtrennbaren Gas, wie beispielsweise Wasserdampf, den CO<sub>2</sub>-Partialdruck abzusenken. Folgend wird deshalb die Kalzinierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Konzentration näher betrachtet.

Bei der Form der negativen Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Konzentration auf die Kalzinierungsgeschwindigkeit gibt es noch Forschungsbedarf. Dies liegt daran, dass die Karbonisierung von der lokalen CO<sub>2</sub>-Konzentration an der Reaktionsoberfläche abhängt. Diese stimmt nicht mit der Umgebungskonzentration überein und kann nicht gemessen werden. Wie im vorhergehenden Abschnitt (2.2.1) erwähnt, existieren für die Beschreibung der Oberfläche unterschiedliche Modelle, die die CO<sub>2</sub>-Konzentration an der Oberfläche des Partikels unterschiedlich hoch schätzen. Dies führt zu abweichenden Einflüssen des CO<sub>2</sub> auf die Kalzinierungsrate.

In einer frühen Studie über die Karbonisierungsreaktion von Bhatia und Perlmutter [21] wurde Kalkstein für die Probenvorbereitung in einer 0 %, 10 % und 20 %-igen CO<sub>2</sub>-haltigen Stickstoffatmosphäre kalziniert. Die Proben wurden 10 Minuten mit 910 °C in einem thermogravimetrischen Ofen gebrannt. Sie stellten dabei fest, dass die Poren mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck größer und die Größenverteilung der Poren kleiner wurde. Die vielen in ihrer Größe sehr unterschiedlichen feinen Poren wurden reduziert. Dadurch wurde die reaktive Oberfläche und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Partikel signifikant kleiner. Das Partikel unter reiner N<sub>2</sub>-Atmosphäre war weniger kristallin. Je mehr CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre war, desto mehr war die Partikeloberfläche gesintert.

Wang et al. [143] führten Kalzinierungsversuche mit 100 %-igem CO<sub>2</sub> und Kalkstein in einem Wirbelschichtreaktor unter atmosphärischen Bedingungen durch. Die Partikel hatten einen Durchmesser von 0,25 bis 0,5 mm. Dabei waren weitaus höhere Temperaturen notwendig, um eine ausreichende Zersetzungsrate und Geschwindigkeit des Kalksteins zu erreichen, als es theoretisch nach dem chemischen Gleichgewicht in Abbildung 2.4 sein müsste. Nach einer 70 minütigen Kalzinierungszeit erreichten sie beispielsweise eine Konversionsrate von 73 % bei 920 °C und 95 % bei 1020 °C. Der theoretische Wert bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 1 bar ergibt hingegen eine Zerfallstemperatur von ca. 900 °C nach Gleichung (2.6). Die Partikeldurchmesser im Versuch waren zu groß, um bei für Carbonate-Looping geeigneten Temperaturen von ca. 920 °C eine ausreichend hohe Zerfallsrate zu erzielen.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Garcia-Labiano et al. [55]. Sie führten Kalzinierungsversuche mit frischem Kalkstein bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen, bei einer Temperatur von 900 °C und Umgebungsdruck durch. In Abbildung 2.5 sind deren Ergebnisse beispielhaft abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen sehr stark abnimmt. Eine Konversion von nahezu 100 % ist dann nur noch



**Abbildung 2.5.:** Einfluss des CO<sub>2</sub>-Gehalts auf die Kalzinierungsgeschwindigkeit von frischem Kalkstein,  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ , eigene Darstellung nach [55]

nach einer sehr langen Aufenthaltszeit möglich. Technisch sind solch lange Aufenthaltszeiten nicht mehr sinnvoll durchführbar. Für das CaL-Verfahren ist es also sinnvoll im Kalzinator eine möglichst geringe Konzentration an CO<sub>2</sub> zu haben. Eine Herabsenkung der CO<sub>2</sub>-Konzentration mit H<sub>2</sub>O bietet sich hier an. Durch Wahl eines Brennstoffes mit hohem H-Gehalt in Verbindung mit einer Rezirkulation im Kalzinator lässt sich der CO<sub>2</sub>-Partialdruck stark senken.

Allgemein kamen die verschiedenen Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass CO<sub>2</sub> als Inhibitor wirkt. Je größer der CO<sub>2</sub>-Partialdruck ist, desto langsamer läuft die Reaktion ab. Eine zusätzliche Eindüsung von Wasser oder Dampf im Kalzinator ist hingegen nicht sinnvoll. Die Vorteile der etwas geringeren Deaktivierung und schnelleren Reaktion wiegen die zusätzlichen Kosten nicht auf. Um einen für die Verdichtung, Einlagerung oder Nutzung geeigneten Produktgassstrom zu erhalten, ist es nicht vermeidbar, dass die Kalzinierung in einer Atmosphäre mit einem hohen CO<sub>2</sub>-Partialdruck stattfindet.

### 2.2.3 Einfluss von Wasserdampf

Wang und Thomson [145] untersuchten die Eigenschaften von CaO/CaCO<sub>3</sub> in einer CO<sub>2</sub>-/H<sub>2</sub>O-Atmosphäre. Dabei benutzten sie den Effekt der Röntgendiffraktion, um die Reaktionsoberfläche näher zu untersuchen. Die 1,87  $\mu\text{m}$  großen CaO-Partikel wurden zunächst in einem thermogravimetrischen Ofen unter einer dampf- und/oder CO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre erhitzt. Bei Temperaturen ab ca. 440 bis 560  $^{\circ}\text{C}$  wurden sowohl das Wasser als auch das CO<sub>2</sub> absorbiert. Die H<sub>2</sub>O-Moleküle zeigten eine größere Affinität zur Oberfläche als die CO<sub>2</sub>-Moleküle und konnten diese verdrängen. Ab Temperaturen über 800  $^{\circ}\text{C}$  begann die Kalzinierung.

Es stellte sich eine Beschleunigung des Zerfalls ein. Es wird angenommen, dass vor allem die absorbierten H<sub>2</sub>O-Moleküle die Bindung zwischen dem CaO und dem CO<sub>2</sub> schwächen und da-

---

durch der Zerfall des Kristallgitters von  $\text{CaCO}_3$  katalysiert wird. Bereits eine sehr geringe Menge an Dampf von ca. 0,8 %  $\text{H}_2\text{O}$  in der Atmosphäre führte zu einer deutlichen Beschleunigung der Kalzinierung. Der Effekt einer kontinuierlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei weiterer Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  verringert sich mit Zunahme des Dampfgehalts sehr schnell. Um die beobachtete Kinetik zu erklären, benutzten sie ein quantitatives *Langmuir-Hinselwood-Modell*.

Dieses Ergebnis wird von einer Untersuchung von Agnew et al. [5] aus dem Jahr 2000 bestätigt. Sie untersuchten den Zerfall und die Versinterung von 75-106  $\mu\text{m}$  großen Kalksteinpartikeln. Dabei benutzten sie zwei unterschiedliche Kalksteinproben aus Großbritannien und Spanien. Im Gegensatz zu den Untersuchungen in Kapitel (2.2.2) wurde hier keine reine inerte Atmosphäre aus  $\text{N}_2$ -Molekülen, sondern ein Gemisch aus verschiedenen Komponenten, verwendet: 13 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 6,5 %  $\text{CO}_2$ , 2,1 %  $\text{O}_2$  und 78,4 %  $\text{N}_2$ . Die beobachteten Kalzinierungsraten sind höher als die vorher in der Literatur dargestellten Werte. Die Präsenz von  $\text{H}_2\text{O}$  bei gleichzeitig niedrigem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck hat die Reaktion augenscheinlich beschleunigt.

Die Verdünnung der Reaktionsatmosphäre durch Wasserdampf wurde 2008 von Wang et al. [144] erforscht. Sie gaben 0 %, 20 % und 60 % an Dampf in einen Wirbelschichtreaktor, um damit den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck abzusenken. Nach einer Verweilzeit von ca. 40 Minuten bei ca. 920 °C ergaben sich unterschiedliche Konversionsraten von 72 %, 96 % und 98 %. Daraus folgt, dass Wasserdampf die Konversionsrate erhöhen kann. Durch die Zugabe von Dampf kann die erforderliche Kalzinierungstemperatur abgesenkt und die wärmebedingte Sinterung des Partikels vermindert werden.

Borgwardt [24] fand jedoch heraus, dass  $\text{H}_2\text{O}$  in Kombination mit  $\text{CO}_2$  zu einer verstärkten Versinterung führt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Wasserdampf zwar beschleunigt, die Einbindungskapazität des Sorbens über die Zyklenzahl aber vermindert.

Ungeachtet der Ergebnisse von Borgwardt ist  $\text{H}_2\text{O}$  die wohl vielversprechendste Möglichkeit, um die Reaktionsgeschwindigkeit von deaktiviertem Kalksteins zu vergrößern und gleichzeitig die Konversion zu erhöhen [91]. Der Dampf durchdringt die äußere Reaktionsschicht und reagiert mit dem  $\text{CaO}$  zu  $\text{Ca(OH)}_2$ . Die Reaktion findet hierbei sowohl bei Temperaturen um 650 °C im Karbonator [83] als auch bei den hohen Temperaturen im Kalzinator statt [102]. Durch das größere molare Volumen entstehen Risse in der äußeren Schicht, wodurch das  $\text{SO}_2$  und bei der Karbonisierung das  $\text{CO}_2$  wieder eine größere angreifbare Oberfläche für Reaktionen vorfinden [83]. Der katalytische Effekt von Dampf auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist noch nicht vollständig ergründet und noch Gegenstand der Forschung.

---

#### 2.2.4 Einfluss der Temperatur, Partikelgröße und der Oberflächenbeschaffenheit

---

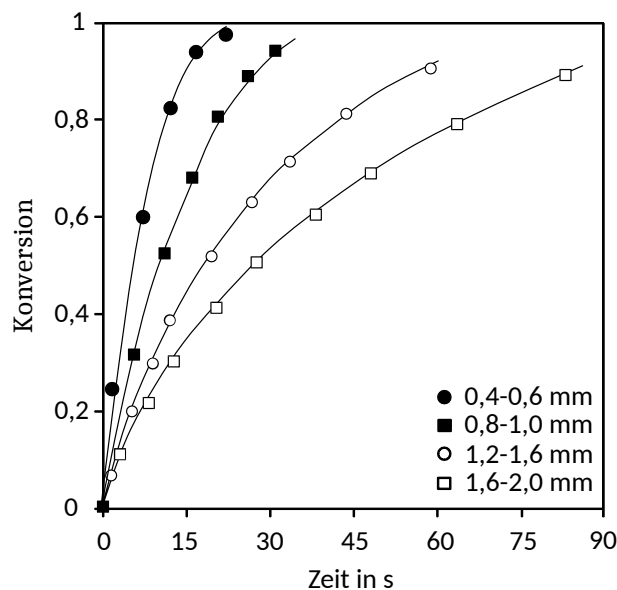
In zirkulierenden Wirbelschichten werden üblicherweise Kalksteindurchmesser im Bereich von 100 bis 400  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Je größer die Partikel sind, desto langsamer ist die Gasdiffusion und der Wärmetransport. Dies bedeutet höhere Innentemperaturen und geringere  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen während der Karbonisierung. Im Kalzinator hingegen führt dies zu einer geringeren Temperatur im Inneren des Sorbens und zu größeren  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken an der Reaktionsoberfläche. Beide Effekte sorgen also für eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

keit. Weiter spielen die Anzahl und Größe der Partikelporen eine entscheidende Rolle. Je mehr und feinkörnigere Poren die Oberfläche hat, desto besser kann die Gasdiffusion vonstatten gehen.

Die Partikeloberfläche nimmt durch die Kalzinierung zuerst zu und mit fortschreitender Zyklenzahl durch Versinterung der Porenstruktur wieder ab. Die Größe der inneren Reaktionsoberfläche hängt also von der Kalzinierungs- und Versinterungsrate ab [5]. Das Versintern des Kalksteins nimmt mit der Temperatur und der Verweilzeit der Partikel im Reaktor zu. Des Weiteren hängt die Versinterung mit der umgebenden Reaktionsatmosphäre zusammen. Die Versinterung führt gleichzeitig zu einer Abnahme der Oberfläche und der Porosität der Sorbenspartikel.

Die Temperatur ist der größte Einflussfaktor auf die Versinterung. Unter einer kritischen Temperatur, häufig Tammann-Temperatur genannt, ist der Einfluss nach Tammann auf die Struktur der größeren Makroporen nur noch gering [138]. Diese beträgt ca. das 0,4 bis 0,5-fache der Schmelztemperatur einer chemischen Verbindung. Für CaO liegt die Schmelztemperatur bei ca. 2500 °C. Die Tammann-Temperatur beträgt damit ca. 1000 bis 1250 °C. Verunreinigungen mindern die Schmelztemperaturen von Kalkstein jedoch erheblich [24]. So beträgt diese bei CaSO<sub>4</sub> beispielsweise 1450 °C, was zu einer Tammann-Temperatur von nur 580 bis 725 °C führt. Dies erklärt, weshalb eine Versinterung insbesondere der Mikroporen im CaL-Prozess stattfindet. Allgemein sollten zu hohe Temperaturen und zu lange Aufenthaltszeiten bei der Kalzinierung des Sorbens im Kalzinators vermieden werden, um die Oberflächenporosität möglichst lange zu erhalten.

Die Partikelgröße spielt eine zentrale Rolle bei der Reaktionsgeschwindigkeit. Garcia-Labiano et al. [55] führten Versuchsreihen in einer thermogravimetrischen Analyse mit variierenden Par-



**Abbildung 2.6.:** Einfluss des Partikeldurchmessers von frischem Kalkstein auf die Kalzinierungsgeschwindigkeit,  $T = 850\text{ °C}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ ,  $p_{\text{CO}_2}=0\text{ bar}$ , eigene Darstellung nach [55]



---

tikeldurchmessern durch. Das Ergebnis eines Versuchs bei 850 °C, 1 bar Umgebungsdruck und 0 bar CO<sub>2</sub>-Partialdruck ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit größer werdendem Partikeldurchmesser abnimmt.

Ghosh-Dastidar et al. [60] fanden heraus, dass die Kalzinierungsrate von 3,9 µm großen Kalksteinpartikeln genauso groß ist wie die Zerfallsrate von ebenso großen Ca(OH)<sub>2</sub>-Partikeln. Da allgemein bekannt ist, dass Ca(OH)<sub>2</sub> sehr schnell zerfällt, wurde angenommen, dass der Diffusionsprozess beim Abtransport des entstehenden CO<sub>2</sub> weg von der Reaktionsoberfläche beim Zerfall solch kleiner CaCO<sub>3</sub>-Partikel keine Rolle spielt.

Cheng et al. [35] kommen zu einem ähnlichen Ergebnis. Sie nutzten in ihrer Arbeit 14 µm große Partikel und ließen sie bei ca. 1000 °C zerfallen. Auch Trikkel [140] untersuchte die Zerfallsgeschwindigkeit von unterschiedlich großen Kalksteinpartikeln. Er fand erhebliche Unterschiede in der Zerfallsrate von 0 bis 45 µm und 0,63 bis 1 mm großen Partikeln, die in einem thermogravimetrischen Ofen erhitzt wurden.

Bei sehr kleinen Partikeldurchmessern spielen Diffusionseffekte also eine geringe bis keine Rolle. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dann nur von der chemischen Reaktion selbst oder dem Wärmetransport ab. Ye et al. [151] schlagen vor, keine Partikel unter 5 µm zu benutzen, da die Kosten für die Verkleinerung im Vergleich zum Nutzen überproportional groß wären. Weiter wird angenommen, dass Partikelgrößen unter 1-2 µm keinen weiteren Vorteil mehr für die Zerfallsraten haben.

Hu und Scaroni [75] untersuchten 63 µm große Partikel und berechneten das Maß der Umwandlung über den Radius. Das Partikel soll demnach nach 0,1 s in einer 1200 °C heißen N<sub>2</sub>-Atmosphäre eine maximale Umwandlungsrate von 85 % an der Oberfläche und 29 % im Kern aufweisen. Untersuchungen mit dem Elektronenrastermikroskop bestätigen ein solches Maß des Umwandlungsratenabfalls über den Radius eines Partikels. Dadurch konnte nachgewiesen werden, dass Diffusionseffekte selbst für sehr kleine Partikel mit 63 µm gültig sind.

Im für den CaL-Prozess relevanten Partikelgrößenbereich von 100 bis 400 µm spielen die Effekte der Diffusion und des Wärmetransports also eine entscheidende Rolle. Eine Nutzung von deutlich kleineren Partikeln für die Erhöhung der Umsatzrate oder Umsatzgeschwindigkeit ist aber sowohl energetisch nicht sinnvoll als auch technisch schwierig umzusetzen. In zirkulierenden Wirbelschichten würden dann verstärkt Agglomerationen, erhöhte Verluste des Feinanteils über die Zyklone und andere störende Effekte auftreten.

---

### 2.2.5 Deaktivierung des Sorbens durch Verunreinigungen

---

Durch Verunreinigungen des Kalksteins eingebrachte Fremdstoffe können die Reaktivität des Sorbens beeinflussen. Dies können beispielsweise Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Flugasche und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sein. Huang und Daugherty [77, 76] fanden heraus, dass V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Flugasche die Karbonisierungsreaktion hemmen. Dagegen beschleunigt Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> den Zerfall des CaCO<sub>3</sub>. Weiter können diese Verunreinigungen durch die Reaktion mit Asche, die hauptsächlich bei Energiebereitstellung durch Kohle erzeugt wird, viele weitere Nebenprodukte erzeugen. Im Folgenden sind beispielhaft eine Reihe von möglichen anderen Kalziumprodukten (OCCs - *other calcium compounds*) aufgeführt [139]:

- 
- $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$
  - $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
  - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
  - $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
  - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$
  - $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
  - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$
  - $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Diese Komponenten haben ein deutlich geringeres Reaktionsvermögen gegenüber dem  $\text{CO}_2$  als das  $\text{CaO}$  [11]. Sie binden das Kalzium, sodass weniger  $\text{CaO}$  für die Karbonisierung zur Verfügung steht. Die effektive Kapazität des Sorbens nimmt dadurch ab. Des Weiteren besitzen die OCCs im Vergleich zum  $\text{CaCO}_3$  eine größere Molmasse. Die OCCs sorgen damit für eine Versinterung der Oberfläche.

Bisher existieren nur sehr wenige Untersuchungen zum Einfluss der OCCs auf die Reaktivität von  $\text{CaO}$ . Zudem weisen Anthony und Granatstein [10] darauf hin, dass die bisher existierenden Ergebnisse widersprüchlich sind. So beobachteten Iribane et al. [79] in einer kommerziellen 165 MW<sub>el</sub> zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung einen signifikanten Anstieg des Gehalts an OCCs. Nach regelmäßiger Probennahme über mehrere Jahre hinweg stellten sie fest, dass 30-50% der  $\text{SO}_2$ -Absorptionsfähigkeit verloren geht und 10-15 % des  $\text{CaO}$  im System durch OCCs gebunden ist. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Anthony und Jia [12] nach Untersuchungen einer 160 MW<sub>th</sub>-Feuerung in einer blasenbildenden Wirbelschicht. Demgegenüber steht das Ergebnis der Canadian Electric Association [28]. Ebenfalls in einer zirkulierenden Wirbelschicht wurde eine relativ geringe Umwandlung von  $\text{CaO}$  durch OCCs festgestellt (ca 2 %).

Ferner fanden Patanen et al. [118] heraus, dass  $\text{HCl}$  die Bildung von  $\text{CaSiO}_3$  in Wirbelschichten begünstigt. Bei Abwesenheit von  $\text{HCl}$  reagierten  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  hingegen nicht.

Kolovos et al. [86, 87] untersuchten den Effekt von fremden Anionen und Kationen auf das  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -System unter Temperaturen von 1200 bis 1450 °C. Anionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  verschieben das System in Richtung der OCCs, d.h. nach Zugabe der Ionen ist weniger  $\text{CaO}$  im System. Kationen zeigten, bis auf  $\text{CuO}_2$  und  $\text{LiO}_2$ , keine erwähnenswerten Effekte auf die Reaktivität. Beide verminderten das im System verfügbare  $\text{CaO}$  sehr stark. Kolovos et al. [87] verwendeten jeweils gesinterte Proben. Der Einfluss von unterschiedlichen Ionen bei geringeren Temperaturen in einer Wirbelschicht wurde bisher noch nicht explizit untersucht. Ein Effekt auf die Reaktivität ist daher nicht auszuschließen. Die Vermutung liegt aber nahe, dass Anionen ebenfalls die Temperatur und die Kinetik der Kalzinierungsreaktion von  $\text{CaCO}_3$  beeinflussen können.

Es zeigt sich, dass die Bildung von anderen Kalziumprodukten wie beispielsweise Kalziumsilikate, Aluminiumsilikate, Aluminate und Ferriten sehr stark von den Randbedingungen des



Systems abhängt. Genaue Zusammenhänge sind aufgrund der Komplexität und Unterschiede eines jeden Systems nicht näher beschreibbar. Sicher ist jedoch, dass sich diese Nebenprodukte im System anreichern und somit die Reaktivität des Sorbens mindern.

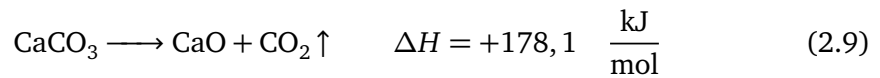
## 2.2.6 Deaktivierung des Sorbens durch Schwefelverbindungen

Insbesondere die Schwefelkonzentration hat einen großen Einfluss auf die Aktivität des Sorbens. Durch die Verbrennung von Kohle im Kalzinator ist die Bildung von Schwefeloxiden nicht zu vermeiden. Diese Verunreinigungen und Schwefeloxide reagieren mit dem Kalkstein und führen zu einer Reduzierung und Versinterung der aktiven Oberfläche.

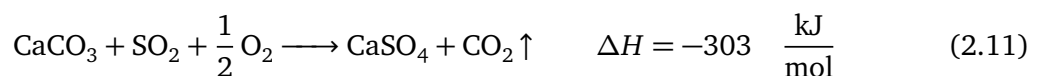
Über die Sulfatierung von Ca-basierten Absorbermedien gibt es in der Literatur eine große Anzahl an Veröffentlichungen. Diese beschäftigen sich meist mit der direkten Entschwefelung von kohlenstaubbefeuerten Kesseln und nicht mit Wirbelschichtprozessen. Dabei sind die Umgebungsbedingungen, vor allem die Temperatur und die Atmosphäre, nicht mit Wirbelschichtreaktoren zu vergleichen.

Dennoch gibt es genügend Nachforschungen über die Sulfatierung von Kalkstein in fluidisierten Wirbelschichten. Hier sei zunächst auf ein Review von Anthony und Granatstein [10] hingewiesen. Zur Vertiefung des Themas wird auf die Arbeiten von Muñoz et al. [65, 66], Dennis und Hayhurst [39, 40] und Dam-Johansen et al. [37, 38, 69, 78] verwiesen.

Durch die Verbrennung von Kohle entstehen Schwefeloxide. Dabei entsteht hauptsächlich das Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$  und in geringen Mengen  $\text{SO}_3$ . Sowohl das  $\text{CaCO}_3$  als auch das durch Kalzinierung gebildete  $\text{CaO}$  kann mit Schwefeloxiden reagieren. Das Molvolumen von  $\text{CaSO}_4$  ist mit  $45,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  größer als das von  $\text{CaCO}_3$  mit  $36,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [10]. Dadurch ist die Gefahr, dass die Partikelporen des Sorbens verstopfen und damit die Reaktivität vermindert wird, sehr groß. Im Kalzinator läuft normalerweise folgender Prozess ab [10]:

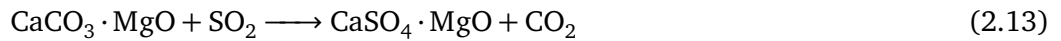
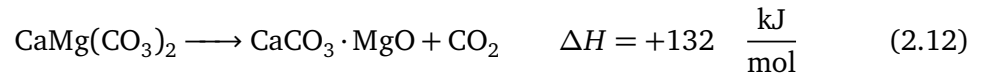


Folgende Reaktion läuft meistens im Karbonator ab. Sie findet insbesondere dann statt, wenn die Konzentration des  $\text{CO}_2$  über der des Gleichgewichtspartialdruckes  $p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$  liegt und die Bildung von  $\text{CaO}$  nach Gleichung (2.9) nicht erfolgt:



Die Reaktion (2.11) läuft sehr langsam ab. Eine nennenswerte Sulfatierung durch sie ist im Karbonator deshalb nicht zu erwarten. Da jedoch ein Großteil des Sorbens aus  $\text{CaO}$  besteht, wird

auch im Karbonator  $\text{SO}_2$  nach Gleichung (2.10) absorbiert werden. Das Magnesiumoxid, das in variierenden Anteilen im Kalkstein vorliegt, kann ebenfalls mit dem Schwefeloxid reagieren:



Auch schon vorliegende oder gebildete OCCs können mit dem Schwefeloxid reagieren. Jedoch wird der Anteil an sulfatierten Magnesiumoxiden und OCCs in wirbelschichtgefeuerten Systemen sehr gering bleiben [11]. Aufgrund des sehr hohen Anteils an CaO im CaL-Prozess wird Gleichung (2.10) meist bevorzugt. In der Literatur wurden zwei verschiedene Reaktionspfade für diesen Reaktionsweg ausführlich diskutiert. Pfad 1:



Und Pfad 2:



Dennis und Hayhurst [41] untersuchten die ablaufenden Zwischenreaktionen zum  $\text{CaSO}_4$ . Sie variierten die  $\text{SO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Konzentrationen der  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in einer fluidisierten Wirbelschicht mit kalzinierten Kalksteinpartikeln. Sie fanden heraus, dass die Bildung von  $\text{CaSO}_3$  unabhängig vom  $\text{O}_2$ -Gehalt der Umgebung ist. Daraus folgerten sie, dass das  $\text{SO}_3$  nicht notwendigerweise für die Bildung von  $\text{CaSO}_4$  vorliegen muss. Der Reaktionsweg verläuft vielmehr über die Reaktionen (2.14) und (2.15) und bildet  $\text{CaSO}_3$  als Zwischenschritt. Eine direkte Reaktion über (2.16) und (2.17) ist zwar möglich, aber nicht besonders relevant.

In einer detaillierteren Studie wurde dies von Allen und Hayhurst [6, 7] bestätigt. Dabei sind folgende Reaktionen ebenfalls in die Bildung von  $\text{CaSO}_4$  mit involviert:



Diese Ergebnisse stimmen mit Erkenntnissen von Fieldes et al. [50] und Muñoz et al. [66]

überein. Eine Erhöhung des  $\text{SO}_3/\text{SO}_2$ -Verhältnisses ging mit einem niedrigeren Kalksteinumsatz einher. Daraus kann gefolgert werden, dass das  $\text{SO}_3$  nur bedingt an der Bildung von  $\text{CaSO}_4$  beteiligt sein kann.

Dies wurde näher von Wieczorek-Ciurowa [147] untersucht. Sie hatte durch einen Platin-Katalysator das  $\text{SO}_3/\text{SO}_2$ -Verhältnis bei  $830^\circ\text{C}$  stark erhöht und mit nicht katalysierten Versuchen verglichen. Dabei wurde ein höherer Kalksteinumsatz und ein schnellerer Anfangsumsatz von  $\text{CaO}$  auf  $\text{CaSO}_4$  vorgefunden. Demzufolge ist zwar weiterhin (2.14), (2.15), (2.18) und (2.19) der normale Reaktionsweg, bei hohen  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen ist aber auch Formel (2.17) von Bedeutung.

Diese Ergebnisse zeigen, wie schwer es ist, die Ergebnisse von unterschiedlichen Experimenten mit ihren unterschiedlichen Randbedingungen miteinander zu vergleichen. Durch die Vielfalt an verschiedenen Kalksteinen ist es immer möglich, dass verschiedene Forscher zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Nichtsdestotrotz scheint  $\text{SO}_3$  bei der Sulfatierung in einem Wirbelschichtreaktor nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

In Tabelle 2.1 ist das molare Volumen verschiedener für den CaL-Prozess relevanter Produkte dargestellt [10]. Da  $\text{CaO}$  ein deutlich geringeres Volumen als  $\text{CaCO}_3$  hat, wird der Kalkstein durch die Kalzinierung porös, wenn man davon ausgeht, dass das Partikel nicht schrumpft. Das Schwefeloxid hat also sehr gute Bedingungen, um mit dem entstehenden  $\text{CaO}$  zu reagieren. Da das entstehende Produkt  $\text{CaSO}_4$  aber ein größeres Molvolumen als  $\text{CaO}$  und  $\text{CaCO}_3$  hat, besteht eine große Wahrscheinlichkeit, dass die Poren durch die Einbindung des Schwefels schnell verstopfen.

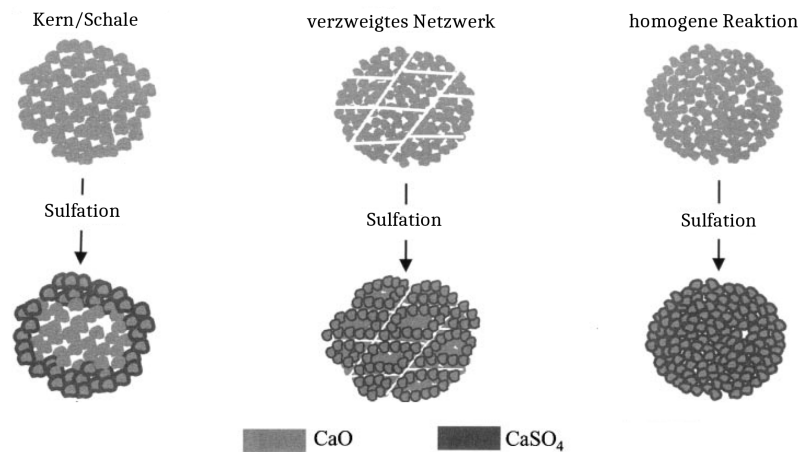
Mahuli et al. [102] entwickelten ein kombiniertes Modell für die Sulfation und Sinterung der  $\text{CaO}/\text{CaSO}_4$ -Partikel und validierten dies mit experimentellen Ergebnissen. Ihr Modell ergibt eine optimale Porengröße von ca. 5-20 nm für die Einbindung von  $\text{SO}_2$ . Dies soll eine optimale Sulfatierung ermöglichen und gleichzeitig eine schnelle Porenverstopfung vermeiden.

Mattisson et al. [106] zeigten, dass es einen großen Unterschied in den Sulfatierungsmustern von Kalksteinpartikeln unter sich wechselnd oxidierenden und reduzierenden Bedingungen gibt. Wenn die Einbindung von Schwefel nur unter oxidierenden Bedingungen stattfindet, läuft die Reaktion hauptsächlich an der Oberfläche, den Kanten und den Rissen ab. Bei wechselnden Bedingungen hingegen drang der Schwefel viel tiefer in das Innere des Kalksteinpartikels ein und es konnte mehr  $\text{CaSO}_4$  gebildet werden.

Eine Arbeit von Laursen et al. [91] stellte drei verschiedene Sulfatierungsmuster für Kalkstein dar. Das klassische Kern-Schale-Muster, die Sulfatierung von verzweigten Rissen und die gleichmäßige Sulfatierung des Partikel (vgl. Abbildung 2.7). Sie analysierten unterschiedliche Proben und ihre Veränderung durch Sulfatierung mit Hilfe eines Elektronenrastermikroskops. Die drei

**Tabelle 2.1.:** Molvolumen ausgewählter chemischer Stoffe unter Normalbedingungen

$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO}$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaS}$	Einheit
36,7	15,0	45,7	25,8	$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$



**Abbildung 2.7.:** Schwefeleinbindungsmuster nach Laursen et al. [91]

beschriebenen Muster treten je nach Porosität und Beschaffenheit des Kalksteins unterschiedlich stark auf.

Ferner sind bei der Einbindung von Schwefel mehrere Reaktionsprodukte denkbar. Die Bildung der Reaktionsprodukte wie  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{CaS}$  hängt von der Temperatur, dem Partialdruck des  $\text{SO}_2$  und von den oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen ab. In Tabelle 2.2 ist in Abhängigkeit der Temperatur und den Umgebungsbedingungen eine grobe Abschätzung eingetragen, wann welche Reaktionsprodukte entstehen [10]. Es ist darauf zu achten, dass die angegebenen Werte nur grobe Schätzungen darstellen. Des Weiteren gibt die Tabelle nur an, welche Reaktionsprodukte gebildet werden können. Über die absoluten Häufigkeiten wird keine Aussage getroffen. So nimmt mit zunehmender Temperatur größer  $560^\circ\text{C}$  die Bildung von  $\text{CaSO}_4$  sehr stark zu und stellt das dominante Produkt dar.

Unter reduzierenden Bedingungen kann  $\text{CaS}$  gebildet werden. Es liegt aber meistens nur in sehr geringen Konzentrationen ( $<1\%$ ) vor. Bereits eine geringe Konzentration an  $\text{CO}$  sorgt für eine Stabilisierung des  $\text{CaO}$  und des  $\text{CaS}$ . Insbesondere bei hohen Temperaturen ( $> 850^\circ\text{C}$ ) begünstigt das  $\text{CO}$  den Zerfall von  $\text{CaSO}_4$  zu  $\text{CaS}$ . Je höher die Temperatur ist, desto stärker verschiebt sich dann das Gleichgewicht in Richtung des  $\text{CaS}$ .

Hansen et al. [69] legt dar, dass sich in realen Verbrennungsprozessen in einer Wirbelschicht oxidierende und reduzierende Bedingungen ständig abwechseln können. Wie bereits beschrieben, können insbesondere in einer reduzierenden Atmosphäre unerwünschte Nebenprodukte

**Tabelle 2.2.:** Reaktionsprodukte von  $\text{CaO}$  und  $\text{S}$  in Abhängigkeit der Temperatur

Temperaturspanne [ $^\circ\text{C}$ ]	oxidierende Bedingungen	reduzierende Bedingungen
$<450$	$\text{CaSO}_3$	
$<650-700$	$\text{CaSO}_3, \text{CaSO}_4$	$\text{CaSO}_3, \text{CaSO}_4, \text{CaS}$
$>700$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaSO}_3, \text{CaSO}_4, \text{CaS}$
$>830$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaSO}_4, \text{CaS}$

---

wie CaS entstehen. Weiter kann das Schwefeleinbindungsvermögen unter wechselnden Bedingungen auch sinken.

Seit Langem ist bekannt, dass in atmosphärischen Wirbelschichten die Einbindung von Schwefel sehr stark von der Temperatur abhängt [10]. Das Maximum der Schwefeleinbindung ist üblicherweise in der Temperaturspanne von ca. 820-850 °C zu finden [92]. Wenn die Temperatur weiter steigt, beginnt die Rückreaktion aus Gleichung (2.10) in Richtung CaO wieder dominanter zu werden. Die genauere Untersuchung der Schwefeleinbindungskapazität bei höheren Temperaturen ist weiterhin Gegenstand der Forschung.

Im CaL-Verfahren liegen sehr hohe Ca/S-Verhältnisse vor. Es ist deshalb davon auszugehen, dass ein relativ großer Anteil des Schwefels bei ca. 900 °C direkt im Kalzinator gebunden wird. Durch geringere Temperaturen im Zyklon kann davon ausgegangen werden, dass diese SO<sub>2</sub>-Einbindungsrate auch Bestand hat.

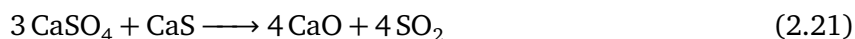
Ein negativer Effekt des Versinterns auf die Reaktivität der SO<sub>2</sub>-Absorption konnte im Gegensatz zum CO<sub>2</sub>/CaO-System bei der Paarung SO<sub>2</sub>/CaO nicht festgestellt werden. Lynfeld und Leckner [99] haben einen Reaktor bei 850 °C mit SO<sub>2</sub> sulfatieren lassen. Nach Entfernen des Schwefels und Erhitzen auf 930 °C entwich wie erwartet ein Teil des zuvor gebundenen SO<sub>2</sub>. Als die Temperatur wieder auf 850 °C verringert worden war, wurde abermals SO<sub>2</sub> hinzugegeben. Das Sorbens war nun in der Lage dieselbe Menge an entwichenem SO<sub>2</sub> erneut aufzunehmen.

Auch Dennis und Hayhurst [39] machten eine ähnliche Beobachtung. Bei 1000 °C stellten sie fast kein Schwefeleinbindungsvermögen mehr fest. Nach Abkühlung auf 850 °C waren die Eigenschaften des Sorbens fast wieder mit denen von frischem CaO vergleichbar.

Mattison [105] erwähnt, dass manche Studien unter oxidierenden Bedingungen nur einen leichten Abfall der SO<sub>2</sub>-Einbindung feststellen konnten. Demgegenüber steht die Erkenntnis, wiederum von Dennis und Hayhurst [39], dass oberhalb von 850 °C die Schwefeleinbindungsraten bei kohlestämmigen Rauchgasen stärker abnimmt als bei synthetischen Rauchgasen unter Labormaßstäben.

Es scheint also zwei unabhängige Maxima zu geben, die von unterschiedlichen Effekten abhängig sind [10]. Zum einen scheint es eines unter oxidierenden Bedingungen zu geben, das durch den chemischen Prozess der Sulfatierung bestimmt wird [6, 7]. Zum anderen gibt es ein ausgeprägteres Maximum unter realen Verbrennungsbedingungen, das sich mit dem oxidierenden Maximum überlagert.

Die derzeit weit verbreitete Theorie besagt, dass dieser Effekt auf die Konkurrenz der Hin- und Rückreaktion unter wirbelschichtbefeuchten Bedingungen basiert. Die Rückreaktionen von CaSO<sub>4</sub> werden mit zunehmender Temperatur wichtiger und sorgen dann wieder für eine Abnahme der Sulfatierung:



---

Durch die Fluidisierung im Wirbelschichtreaktor ist der Wärmeübergang sehr gut. Dadurch kann sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Reaktionen sehr schnell einstellen. Dies ist eine Erklärung dafür, dass dieser Effekt in einer solchen Ausprägung nur bei Wirbelschichten zu beobachten ist. Eine weitere Theorie wurde von Kamphuis et al. [85] aufgestellt. Sie vermuteten, dass oberhalb der Temperatur von 830 °C ein Zwei-Phasen-Gemisch existiert und dadurch die Rückreaktion einfacher stattfinden kann.

Für das CaL-Verfahren lässt sich ableiten, dass eine signifikante Schwefeleinbindung sowohl im Karbonator als auch im Kalzinator nicht zu vermeiden sein wird. Die Betriebstemperaturen des Verfahrens liegen mit 650 bzw. ca. 900 °C nahe der optimalen SO<sub>2</sub>-Einbindungstemperatur von 820 bis 850 °C. Durch den guten Gas-Feststoffkontakt in Wirbelschichtreaktoren wird die Absorption zusätzlich begünstigt. Ferner ist das CaO/S-Verhältnis im CaL-Prozess inhärent deutlich größer als in normalen Wirbelschichtfeuerungen.

---

### 2.3 Abrieb des Sorbens

---

Bei Wirbelschichtprozessen spielen die Änderungen der Partikelgrößenverteilung eine wichtige Rolle. Die Variation in geschlossenen Systemen werden durch Abrieb, Agglomeration, Fraktionierung und chemische Prozesse verursacht [19, 120]. Abrieb tritt insbesondere bei zirkulierenden Wirbelschichten auf. Der Effekt der Agglomeration ist häufig mit klebrigen Partikeln, in feuchter Luft oder bei hohen Temperaturen zu beobachten [120]. Im CaL-Prozess ist durch die wechselnde Temperatur des Sorbens und die Erstkalzination auch ein signifikanter Einfluss durch Fraktionierung zu erwarten.

Der bisherige Kenntnisstand der Abriebprozesse in Wirbelschichten ist derzeit noch nicht ausreichend, um die Änderung der Partikelgrößenverteilung großtechnischer Anlagen voraussagen zu können. In den bisherigen Veröffentlichungen wurden eigene Laborapparate zur Untersuchung der Größenverteilung definiert und jeweils unterschiedliche Materialien verwendet. Ein allgemein gültiges Modell existiert aufgrund der Komplexität noch nicht [119]. Die Ursachen für das Auftreten von Abrieb können wie folgt eingeteilt werden [149]:

- Kollision von Partikel gleicher Oberflächenform
- Kollision von Partikel unterschiedlicher Oberflächenform
- Kollision von Partikel mit der Wand oder mit festen bzw. beweglichen Einbauten
- Thermische Beanspruchung, resultierend aus schnellen Temperaturwechseln, welche durch Dehnungsbehinderung Spannungen in den Partikeln hervorruft
- Partikelwechselwirkungen durch Adhäsion
- Strahleffekte an den Wirbelgasverteilungsöffnungen/Reaktordüsen
- Statische mechanische Beanspruchung, die durch äußere Lasten auf die Partikeloberfläche hervorgerufen wird (z.B. Innendruck, Schüttgutlasten...)

---

Bei zirkulierenden Wirbelschichten überwiegt der Abrieb in Folge der Partikelkollisionen. Beim CaL-Verfahren spielt auch die thermische Beanspruchung auf das Partikel während der Kalzinierung eine wichtige Rolle [16]. Die Arbeit von Rangelova [119] gibt eine Literaturübersicht zum Kenntnisstand der Beurteilung der Kräfte und wirkenden Mechanismen des Zerfallsverhaltens und Abriebs von Partikeln in Wirbelschichten und beschreibt den Versuch einer breiteren Modellentwicklung. Der Abrieb einer Wirbelschicht kann nicht pauschal betrachtet werden. Vielmehr ist es notwendig den Strahlabrieb am Fluideintrittspunkt, den Blasenabrieb durch Kollisionen im Wirbelbett und den Zyklonabrieb separat zu betrachten [119].

Es lassen sich folgende allgemein gültige Zusammenhänge ableiten [119]: Eine Zunahme der Fluidgeschwindigkeit führt zu einer höheren Abreibung. Der Abriebkoeffizient ist proportional zur Betthöhe, zur Feststoffdichte und zur kubischen Überschussgeschwindigkeit  $(u - u_L)^3$  [108]. Ferner ist der Abriebkoeffizient unabhängig von der Wirbelschichtmasse und dem Partikelgrößenbereich bei gleich bleibender Überschussgeschwindigkeit  $(u - u_L)$ . Die Gasgeschwindigkeit am Verteilerboden ist ein sehr wichtiger Faktor für den Abrieb. Weiter nimmt der Abrieb bei neu in die Wirbelschicht eingebrachten Partikeln schnell in einer Potenzfunktion ab und nähert sich einem stationären Wert an. Der Abrieb ist der Partikeloberfläche proportional. Eine Modellbildung und Validierung mit allgemein gültigem Charakter konnte bisher nicht realisiert werden. Eine möglichst prozessnahe experimentelle Betrachtung ist für die Bestimmung des Partikelabriebs daher weiterhin notwendig.

Einige Untersuchungen widmeten sich speziell der Betrachtung des Abriebs von Kalkstein. Baeyens et. al [16] veranschaulichte die thermische und chemische Beanspruchung während der Kalzinierung, wo das Verdampfen, die Hydrataufspaltung und Kalzinierung viel Staub produzieren. Die Abriebmenge wird vor allem von der Temperaturdifferenz, die auf das Partikel wirkt, und dem Kalkstein selbst beeinflusst. Die Kalzinierung in Verbindung mit dem Hitzeschock ändert die spezifische Oberfläche des Partikels, was zu einem größeren Abrieb und einer Änderung der Korngrößenverteilung führt. Unterschiedliche Kalksteinsorten zeigen bedingt durch wechselnde Härte und Struktur unterschiedliche Abriebeigenschaften. Um ein Modell an die Daten eines Kalzinierungsprozesses anzupassen, werden häufig empirische Koeffizienten verwendet. Diese sind jedoch nicht allgemein übertragbar.

Wie bereits dargelegt, besteht noch sehr viel Forschungsbedarf und auch für den Anwendungsfall mit Kalkstein bestehen keine allgemein gültigen Modelle. Die unterschiedlichen Eigenschaften verschiedener Kalksteinsorten machen eine gesonderte Untersuchung des Abriebverhaltens für den jeweiligen Anwendungsfall immer notwendig. Eine tiefere Betrachtung des Abriebs in Wirbelschichten wird in dieser Arbeit deshalb nicht weiter verfolgt.



---

## 2.4 Funktionsweise von Wirbelschichten

---

Das Prinzip von Wirbelschichten besteht darin, dass eine Schüttung aus Feststoffpartikeln fluidisiert wird. Dadurch wird diese in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand versetzt. Die Partikel werden hierfür meist von einem aufwärts gerichteten Fluidstrom von unten angeströmt [146]. Durch den engen Kontakt der Feststoffpartikel mit dem Fluid kommt es zu einem sehr schnellen Platzwechsel der Partikel in alle Richtungen. Dies führt zu einem sehr guten Stoff- und Wärmetransport. Die komplette Wirbelschicht ist dadurch sehr homogen. Dies ermöglicht bei geeigneten Umgebungsbedingungen schnelle chemische Reaktionen zwischen Feststoffen und Gasen. Wirbelschichtverfahren haben in der Verfahrenstechnik Anwendung in Bereichen, wo Feststoffe mit Gasen, Flüssigkeiten oder anderen Feststoffen in engen Kontakt gebracht werden müssen. Sie werden unter anderem bei der Trocknung granularer Medien, bei der chemischen Reaktion verschiedener Einsatzstoffe und der Energieumwandlung in Vergasungs- und Verbrennungsprozessen eingesetzt. Entwickelt durch Fritz Winkler wurde die Wirbelschichttechnik erstmals für die Wirbelschichtvergasung zur Herstellung von Synthesegasen für die Produktion von  $H_2$  eingesetzt. Dieser Wasserstoff wurde dann im Haber-Bosch-Verfahren zur Herstellung von Ammoniak genutzt [148].

---

### 2.4.1 Partikeleigenschaften

---

Der Zustand einer Wirbelschicht ist hauptsächlich von den Eigenschaften der Partikel (Dichte  $\rho_p$ , Form  $\psi$ , Größe  $d_p$ ) und dem Fluid (Dichte  $\rho_F$ , Geschwindigkeit  $u_F$ ) abhängig. Die Größe der Partikel wird über den Durchmesser beschrieben. Da die Form meist nicht kugelförmig ist, werden je nach Anwendung Äquivalenzdurchmesser definiert. Bei Betrachtung einer Schüttung in technischen Prozessen liegen die Partikel in einer Partikelklassenverteilung vor. Zur Bestimmung des Durchmessers der Partikel wird meist das Verfahren der Siebanalyse verwendet. Diese liefert einen mittleren Durchmesser  $d_p$  als Seitenlänge des Quadrats welches das Partikel passiert hat. Zu deren Bestimmung werden die betrachteten Partikel in unterschiedliche Größenfraktionen mit je einem mittleren Äquivalenzdurchmesser  $d_{p,i}$  unterteilt. Diese können mit Hilfe einer Siebanalyse relativ einfach bestimmt werden. Eine repräsentative Probe wird dabei durch alle in Frage kommenden Maschenweiten gesiebt. Die vom Sieb der Maschenweite  $d_i$  zurückgehaltene Gewichtsfraktion besitzt dann den Durchmesser  $d_{p,i}$  mit der Maschenweite  $d_{i+1}$  des zuletzt passierten Siebes. Die Partikel einer Fraktion haben dann den mittleren Partikeldurchmesser  $d_{p,i}$  als arithmetischen Mittelwert:

$$d_{p,i} = \frac{d_i + d_{i+1}}{2} \quad (2.22)$$

Durch Summation von  $N$  gewichteten mittleren Partikeldurchmessern  $d_{p,i}$  mit dem relativen Anteil  $y_i$  der zugehörigen Gewichtsfraktion erhält man den mittleren Durchmesser  $\bar{d}_p$  der Partikel in der Schüttung. Dieser gewichtsgemittelte Durchmesser wird häufig als charakteristischer



Partikeldurchmesser  $d_p$  bezeichnet.

$$d_p = \bar{d}_p = \sum_{i=1}^N d_{p,i} \mathcal{V}_i \quad (2.23)$$

Bei Berechnungen in Feststoff-/Gasanwendungen ist die Nutzung des Sauterdurchmessers  $d_{3,2}$  jedoch von Vorteil, da hier durch das Oberflächen-/Volumenverhältnis auch die Poren im Partikel berücksichtigt werden. Er wird wie folgt berechnet [93]:

$$d_{3,2} = \frac{6V_p}{S_p} \quad (2.24)$$

Der Sauterdurchmesser und der Siebdurchmesser besitzen keinen direkten Zusammenhang miteinander. Nach Levenspiel können in Abhängigkeit der Form folgende Näherungen verwendet werden [93]:

- bei näherungsweise monodispersen und kugelförmigen Partikeln:

$$d_{3,2} \approx d_p \quad (2.25)$$

- bei unregelmäßig geformten Partikeln, die nicht stark von der Kugelform abweichen:

$$d_{3,2} \approx \psi d_p \quad (2.26)$$

Die Sphärizität  $\psi$  ist eine Kenngröße dafür, wie kugelförmig das Partikel ist. Der Formfaktor beschreibt den Quotienten zwischen der Oberfläche einer volumengleichen Kugel und der tatsächlichen Oberfläche des Partikels und lässt sich als Quotient des volumenbezogenen Durchmessers  $d_v$  und dem oberflächenbezogenen Durchmesser  $d_s$  berechnen:

$$\psi = \left( \frac{d_v}{d_s} \right)^2 \quad (2.27)$$

Näherungsweise können die Werte aus Tabelle 2.3 verwendet werden. Die Partikeldichte oder

**Tabelle 2.3.:** Formfaktoren für im CaL-Verfahren relevante Materialien [126]

Material	Formfaktor $\psi$
technische Glaskugeln	0,98 bis 1
abgerundeter Sand	0,9 bis 0,95
gebrochener Sand	0,7 bis 0,85
gebrochene Kohle	0,7 bis 0,75
Kalkstein	0,65 bis 0,75

---

hydraulische Dichte  $\rho_p$  ist durch die Masse und das Volumen des Partikels definiert. Dabei werden auch Poren und Zwischenräume mit berücksichtigt.

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} \quad (2.28)$$

Die Schüttdichte einer Partikelschüttung  $\rho_s$  ist definiert als die durchschnittliche Dichte einer Schüttung, inklusive dem Zwischenraumanteil der Partikel, und wird wie folgt berechnet:

$$\rho_s = \frac{\Sigma m_p}{V_s} = \frac{m_s}{V_s} \quad (2.29)$$

Die Porosität der Schüttung  $\varepsilon$  beschreibt den Anteil an Leerraum zwischen den Partikeln einer Schüttung ( $0 < \varepsilon < 1$ ). Sie kann durch die Partikeldichte und die Schüttdichte definiert werden (vgl. Gleichung (2.30)).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_p} \quad (2.30)$$

Typische Schüttungsporositäten von Kalkstein  $\varepsilon_K$  oder Sand liegen bei ca. 0,45. Diese ist nicht zu verwechseln mit der Porosität des Partikel selbst.

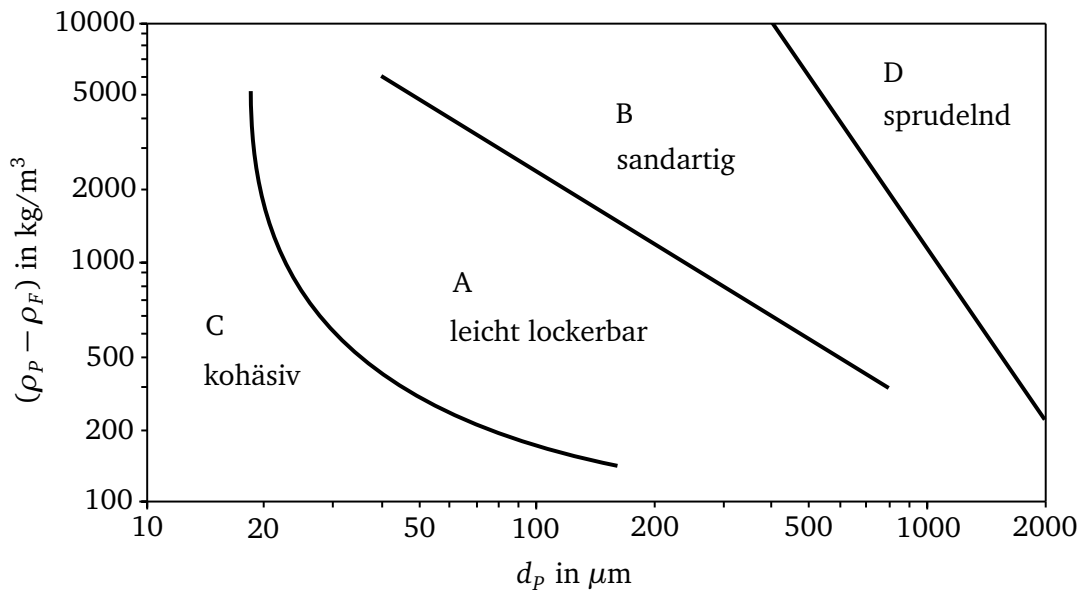
---

## 2.4.2 Partikelklassifikation

---

Für den Einsatz in Wirbelschichten werden die eingesetzten Partikel in Abhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften in unterschiedliche Klassen eingeteilt. Bei der Partikelklassifikation nach Geldart werden Partikelschüttungen hinsichtlich ihrer Fluidisierbarkeit in vier Gruppen eingeteilt [56]. Die Klassifizierung ist in Abbildung 2.8 dargestellt und erfolgt mittels doppellogarithmischer Auftragung des Partikeldurchmessers auf der Abszisse und der Dichtedifferenz auf der Ordinate. Zwischen den Klassen A, B und C bestehen keine festen Grenzen. Vielmehr existieren nicht klar definierte Übergangsbereiche [142]. Die originale Klassifikation von Geldart basiert auf Experimenten mit Luft. Es folgten mehrere Forschungen die Klassifikation nach Geldart zu erweitern [61] und/oder die Grenzen der Klassifikation anzupassen [116, 61]. Eine gute Darstellung der aktuellen Forschungsbemühungen gibt Yang wieder [150]. Die ursprüngliche Einteilung von Geldart für  $\rho_p - \rho_F \approx 1000 \text{ kg/m}^3$  ist für die Anwendung in dieser Arbeit jedoch ausreichend und soll hier genügen.

- Gruppe C; Partikelgröße  $< 20/30 \mu\text{m}$ :  
Partikel dieser Gruppe sind äußerst klein und dadurch extrem kohäsiv. Die wirkenden Haftkräfte sind zum Teil deutlich stärker als die vom Fluid ausgehenden Kräfte. Eine Fluidisierung und Durchmischung ist dadurch nur sehr schwer realisierbar. Dabei kommt es zu Pfropfen- oder Gassenbildung vom Boden bis zur Bettoberfläche. Bei technischen Anwendungen ist eine Zuhilfenahme von mechanischen Rührern oder eine Vermischung mit größeren Partikeln desselben Materials möglich.



**Abbildung 2.8.:** Einteilung der Partikel in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers sowie der Differenz von Feststoff- und Gasdichte [56], eigene Darstellung

- Gruppe A; Partikelgröße ca. 20 bis 100  $\mu\text{m}$ :  
Partikel der Gruppe A sind aufgrund der kleinen Partikeldurchmesser und/oder geringen Dichte leicht kohäsiv. Nach Überschreitung des Lockerungspunktes (vgl. Abschnitt 2.4.3) tritt eine ausgeprägte homogene Ausbreitung bis zum zwei- bis dreifachen der vorher beobachtbaren Schichtdicke ein, bevor eine Blasenbildung beobachtbar ist. Die Gasblasen steigen schneller auf als das Gas zwischen den Partikeln. Nach Abstellen der Fluidisierung fällt das Bett nur langsam in sich zusammen. Pulverförmige Katalysatoren in Cracking-Anlagen weisen häufig die Eigenschaften dieser Klasse auf.
- Gruppe B; Partikelgröße ca. 40 bis 600  $\mu\text{m}$ :  
In Gruppe B klassifizierte Partikel besitzen mittlere Dichten und Größen und weisen sandartige Eigenschaften auf. Kohäsionskräfte sind weitestgehend vernachlässigbar. Die Blasenbildung setzt dadurch unmittelbar ab dem Lockerungspunkt ein. Eine maximale Blasengröße existiert nicht, da diese durch Koaleszenz wachsen können. Beim Stopp der Fluidisierung fällt das Bett unmittelbar in sich zusammen. Die Durchmischung der Partikel ist sehr gut. In der Verfahrenstechnik hat diese Gruppe die größte Bedeutung.
- Gruppe D; Partikelgröße  $> 600 \mu\text{m}$ :  
Schüttgüter der Gruppe D sind sehr groß und/oder weisen sehr hohe Dichten auf. Ähnlich den Partikeln in Gruppe B tritt sofort Blasenbildung ein. Die Blasen wandern jedoch deutlich langsamer als das Gas im Zwischenraum der Schüttung. Für eine gute Durchmischung ist ein sehr großer Volumenstrom notwendig. Diese Wirbelschichten werden als sprudelnde Wirbelschichten bezeichnet.

Für das CaL-Verfahren wird Kalkstein verwendet. Der übliche Korndurchmesser bei zirkulierenden Wirbelschichten beträgt, je nach Verfahren, Anwendungsfall und verwendetem Material, ca. 100 bis 1000  $\mu\text{m}$ . Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden Partikelgrößen von ca. 100 - 500  $\mu\text{m}$  verwendet. Je nach Gaszusammensetzung und Temperatur der Reaktoren beträgt die Dichte des Fluidisierungsgases ca. 0,4 bis 0,5  $\text{kg/m}^3$ . Sie ist im Vergleich zur Kalksteinpartikeldichte von 2700 bis 2800  $\text{kg/m}^3$  des Sorbens vernachlässigbar klein. Das System befindet sich demnach im Gebiet von Geldart B. Zu beachten ist, dass in den Reaktoren Abriebprozesse (siehe Kapitel (2.3)) und chemische Prozesse (siehe Kapitel (2.1)) stattfinden. Die Schüttdichte des untersuchten Bettmaterials weist je nach Ort der Probenahme und Zusammensetzung eine Dichte  $\rho_s$  zwischen 1150 und 1300  $\text{kg/m}^3$  auf. Bei einer Porosität von ca. 0,45 ergibt sich nach Gleichung (2.30) eine Partikeldichte  $\rho_p$  von ca. 2250  $\text{kg/m}^3$ . Da durch Abrasion eine geringere Partikelverteilung von 10 bis 50  $\mu\text{m}$  anzunehmen ist, wird ein nennenswerter Anteil auch zur Geldartgruppe A gehören. Eine gute Durchmischung ist demnach für alle erwartbaren Parameter im CaL-Verfahren sichergestellt.

---

### 2.4.3 Fluidodynamik in Wirbelschichten

---

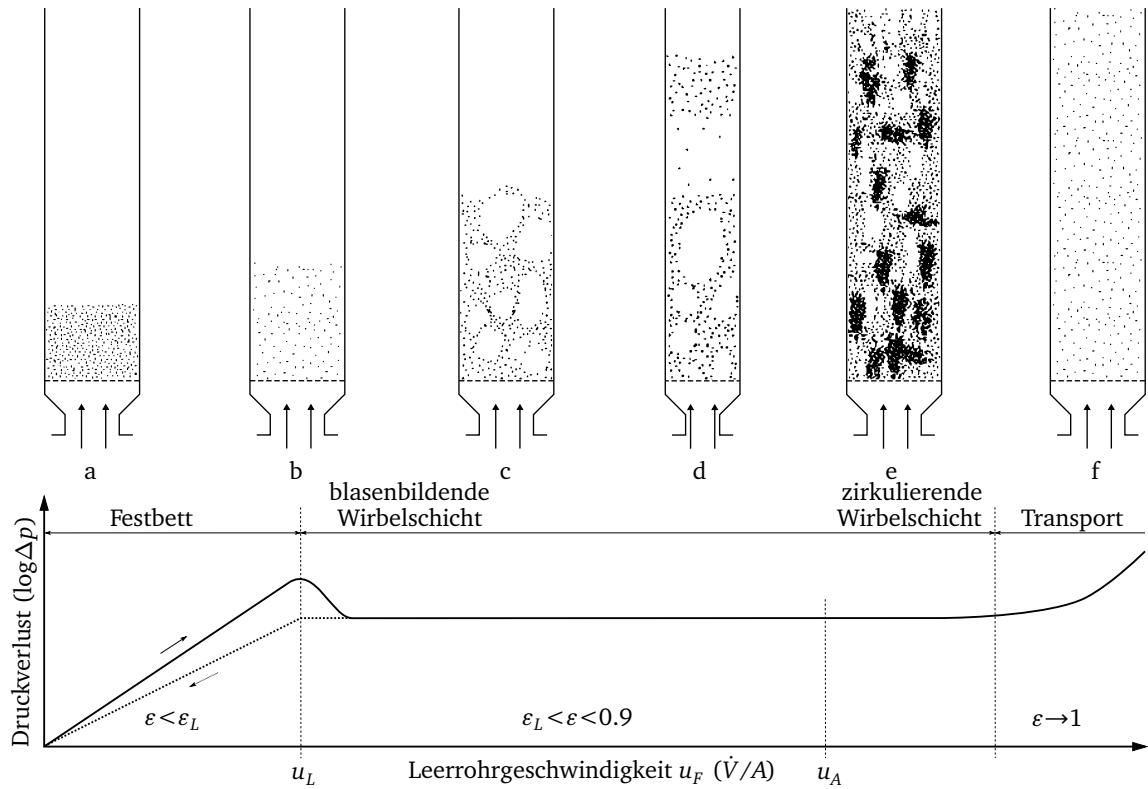
Wird eine Schüttung von einem Fluid durchströmt bilden sich unterschiedliche Fluidisierungsregime aus. In Abbildung 2.9 sind die charakteristischen Strömungszustände und Druckverluste fluidisierter Schüttungen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit dargestellt. Demnach kann eine Einteilung in unterschiedliche Zustände erfolgen:

- homogene Wirbelschicht
- blasenbildende Wirbelschicht
- blasenbildende stoßende Wirbelschicht
- stoßende Wirbelschicht
- turbulente Wirbelschicht
- pneumatischer Transport

Zunächst steigt der Druckverlust  $\Delta p$  proportional mit der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids  $u_F$  an. Die Höhe der Schüttung, auch Betthöhe genannt, ändert sich nicht. Ein solcher Zustand ist in Abbildung 2.9a zu betrachten. Der Druckabfall im Festbett  $\Delta p$  kann ab Reynoldszahlen  $Re > 1$  bei polydispersen Schüttungen mit der Ergun-Gleichung (2.31) beschrieben werden [89].

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_F u}{(d_{3,2})^2} + 1,75 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_F u^2}{d_{3,2}} \quad (2.31)$$

In Gleichung (2.31) fließen die geometrischen Größen der Schüttung und die dynamische Viskosität  $\mu_F$  des Fluids ein. Das relative Lückenvolumen  $\varepsilon$  bleibt bis zum Erreichen des Lockerungspunktes konstant  $u_F$ . Am Lockerungspunkt werden die Partikel der Schüttung durch das



**Abbildung 2.9.:** Charakteristische Strömungszustände und Druckverluste fluidisierter Schüttungen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit [89], eigene Darstellung

Fluid getragen. Diese notwendige Minimalgeschwindigkeit des Fluids wird mit  $u_L$  beschrieben. Ab diesem Punkt herrscht ein Kräftegleichgewicht zwischen der Gewichtskraft  $F_G$  und der durch den Widerstand des Fluids erzeugte Widerstandskraft  $F_W$  am Partikel. Der Druckverlust in der Wirbelschicht ist demnach durch Gleichung (2.32) beschreibbar.

$$\Delta p = \frac{F_G - F_W}{A_R} = \frac{(1 - \varepsilon_L)(\rho_P A_R H g - \rho_F A_R H g)}{A_R} = H(1 - \varepsilon_L)(\rho_P - \rho_F)g \quad (2.32)$$

Näherungsweise kann der Druckabfall in der Wirbelschicht auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta p = \frac{\Sigma m_p g}{A_R} \quad (2.33)$$

Die Lockerungsgeschwindigkeit  $u_L$  kann berechnet werden, wenn der Druckabfall in der Wirbelschicht (2.32) mit dem Druckabfall im Festbett (2.31) gleichgesetzt und nach der Geschwindigkeit aufgelöst wird [89]:

$$u_L = 7,14(1 - \varepsilon_L) \nu_F \frac{6}{d_{3,2}} \left[ \sqrt{1 + 0,067 \frac{\varepsilon_L^3}{(1 - \varepsilon_L)^2} \frac{(\rho_P - \rho_F)g}{\rho_F \nu_F^2} \frac{d_{3,2}^3}{216}} - 1 \right] \quad (2.34)$$

Bei der Berechnung der Formel wurde für die spezifische Oberfläche direkt die Beziehung  $\frac{6}{d_{3,2}}$ , ableitbar aus Gleichung (2.24) verwendet. In der Praxis ist allerdings zu beachten, dass sich nur bei sehr eng definierten Kornfraktionen ein scharfer Lockerungspunkt ergibt. Bei größeren Korngrößenverteilungen zeigt sich in der Praxis ein breiter Lockerungsbereich [146].

Bei weiterer Erhöhung der Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_F$  expandiert die Wirbelschicht bei gleichbleibendem Druckverlust und das relative Lückenvolumen  $\varepsilon$  vergrößert sich. Bei weiter zunehmender Fluidgeschwindigkeit kommt es zunehmend zur Ausbildung von Gasblasen. Diese können je nach Größe der verwendeten Apparatur den gesamten Durchmesser einnehmen. Dieser Zustand wird als blasenbildende Wirbelschicht bezeichnet (vgl. Abbildung 2.9b und 2.9c). Bei sehr engen Apparaturen kann sich ein periodisch stoßendes Wirbelbett einstellen (vgl. Abbildung 2.9d).

Erst bei einer Fluidgeschwindigkeit größer  $u_A$  nimmt der Druckverlust wieder zu. Die Partikel verlassen dann den Reaktor mit dem Fluidstrom. Dies ist der Übergang vom Fließbett zum Feststoffaustrag. Bei Rückführung des Austrags in die Apparatur wird dies als zirkulierende Wirbelschicht bezeichnet. Es treten wechselnd Zonen mit höherer und geringerer Partikelkonzentration auf (vgl. Abbildung 2.9e). Die obere Grenze, bei der die Widerstandskraft beginnt größer als die Gewichtskraft zu werden und das Kräftegleichgewicht nicht mehr gültig ist, wird durch die Austragungsgeschwindigkeit  $u_A$  charakterisiert. Die Austragungsgeschwindigkeit kann per Kräftegleichgewicht der Gewichtskraft und den Reibungskräften am Partikel ermittelt werden. In der Praxis werden hierfür jedoch verschiedene empirische Gleichungen verwendet. Gleichung (2.35) stellt eine der gebräuchlichsten Berechnungsmethoden dar [93]:

$$u_A = \left[ \frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744\psi_p}{(d_p^*)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (2.35)$$

Der dimensionslose Durchmesser  $d_p^*$  lässt sich wie folgt berechnen:

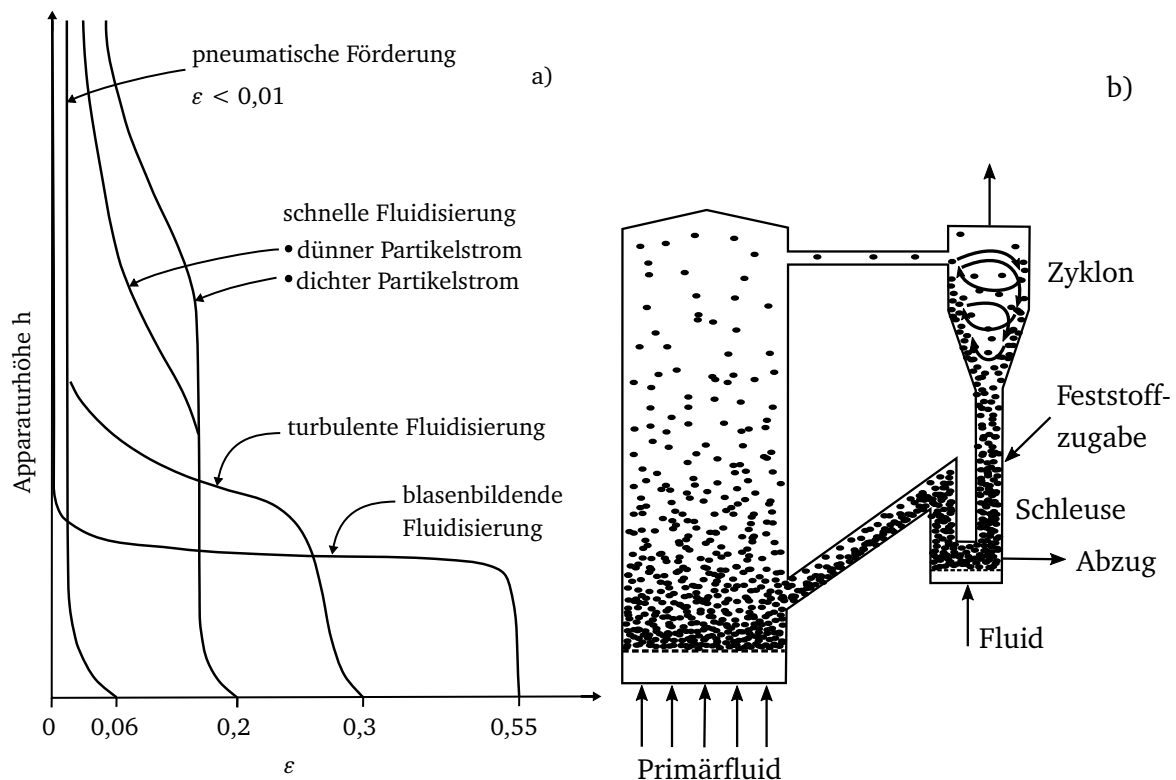
$$d_p^* = d_p \left[ \frac{\rho_F (\rho_P - \rho_F) g}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (2.36)$$

Bei einer Erhöhung von  $u_F$  über  $u_A$  hinaus nimmt der Druckverlust und auch der Austrag stetig zu. Die Partikeldichte im gesamten System wird zunehmend homogener, bis in allen Zonen eine gleichmäßige Partikelkonzentration herrscht. Es stellt sich ein pneumatischer Transport ein (vgl. Abbildung 2.9f). Das Druckverlustprofil über die Wirbelschichthöhe ist charakteristisch für den Verlauf des Feststoffvolumens. In Abbildung 2.10a sind übliche Feststoffkonzentrationsprofile dargestellt.

Je nach Anwendungsfall finden unterschiedliche verfahrenstechnische Ansätze Verwendung. Bei der blasenbildenden Wirbelschicht befindet sich die Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_F$  über dem

Lockerungspunkt und deutlich unter dem Austragungspunkt. Meist liegt diese mit klar getrenntem Wirbelbett und Gasphase vor. In Abbildung 2.10a ist diese scharfe Trennung gut erkennbar. Anwendung finden blasenbildende Wirbelschichten bei Trocknungs- oder Vergasungsprozessen. Bei deutlich höheren Geschwindigkeiten größer  $u_A$  tritt ein merklicher Austrag der Partikel auf. Diese werden durch geeignete Rückhalteeinrichtungen, meist Zykclone in Verbindung eines Siphons, welche auch Umlaufschleusen genannt werden, wieder zurückgeführt. Dies wird als zirkulierende Wirbelschicht bezeichnet. Ein Schema hierzu ist in Abbildung 2.10b dargestellt. Durch die hohe Gasgeschwindigkeit ist eine gleichmäßigere Feststoffverteilung in der Apparatur vorzufinden [62]. Verwendung findet diese bevorzugt bei Verbrennungsprozessen und chemischen Reaktionen. In Abbildung 2.10a ist zu erkennen, dass mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit die scharfe Trennung der Phasen verschwindet.

Die Kombination aus zwei zirkulierenden Wirbelschichten führt zu einer Zweibettwirbelschicht. Die ausgetragenen Partikel werden nicht dem ursprünglichen, sondern einem zweiten Reaktor, zugeführt. Nach dortiger Reaktion werden die dort ausgetragenen Partikel wiederum in den ursprünglichen Reaktor transportiert. Dies erlaubt die Durchführung eines kontinuierlichen Kreisprozesses zweier chemischer Gas-Feststoff-Reaktionen. Dieses Prinzip wird auch im CaL-Verfahren angewendet.



**Abbildung 2.10.:** a) Feststoffkonzentrationsprofile verschiedener Fluidisierungsregime [93] und b) Schema einer zirkulierenden Wirbelschicht, jeweils eigene Darstellung

---

## 2.5 Versuchsanlagen des Carbonate-Looping-Prozesses

---

Bisher wurde das CaL-Verfahren in einigen wenigen Versuchsanlagen weltweit erforscht, welche sich grob in zwei unterschiedliche Kategorien einteilen lassen. Dies sind zum einen elektrisch beheizte Versuchsanlagen im Labormaßstab bis ca.  $120 \text{ kW}_{\text{th}}$  zur Durchführung von Vorversuchen, Parameterstudien und Bildung erster Modelle. In die zweite Kategorie fallen Versuchsanlagen ab einer Leistung von ca.  $200 \text{ kW}_{\text{th}}$ , welche zur Untersuchung der technologischen Machbarkeit des CaL-Verfahrens dienen. Anders als bei den Laboranlagen findet hier bereits konventionelle Anlagentechnik Verwendung. Diese Anlagen dienen der Bestätigung der Ergebnisse aus dem Labor und liefern durch längere Versuche unter realistischeren Bedingungen wesentliche Parameter für verfahrenstechnische, ökonomische und ökologische Betrachtungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche in einer  $1 \text{ MW}_{\text{th}}$ -CaL-Anlage durchgeführt. Im folgenden Abschnitt soll daher ein Überblick über bestehende Versuchsanlagen ab  $200 \text{ kW}_{\text{th}}$  gegeben werden.

Am IFK der Universität Stuttgart wurde eine Carbonate-Looping-Anlage mit einer thermischen Leistung von ca.  $200 \text{ kW}_{\text{th}}$  aufgebaut. Die Anlage ist aus zwei gekoppelten Wirbelschichten mit einem Durchmesser von 21 cm im Kalzinator und 22 cm im Karbonator aufgebaut. Beide Reaktoren sind ca. 10 m hoch [46]. Die Anlage ist mit einer Oxy-Feuerung in Verbindung einer Abgasrezirkulation ausgestattet. Weiter wurden diverse Parameter variiert und ein Modell mit Hilfe einer wahrscheinlichen Aufenthaltszeit der aktiven Partikel gebildet [33]. Es wurden unter anderem Experimente zur  $\text{CO}_2$ -Abscheidung mit sehr hohen Makeup-Raten durchgeführt, um die Tauglichkeit des Verfahrens für die Zementindustrie zu untersuchen. Dabei wurde synthetisches Rauchgas genutzt. Durch den sehr großen Zustrom von frischem Absorbens wurde eine sehr gute Reaktivität festgestellt. Die Abscheideraten waren deshalb bei allen untersuchten Karbonatortemperaturen von  $600^\circ\text{C}$  bis  $690^\circ\text{C}$  nahe am chemischen Gleichgewicht. Der hohe Kalksteinzustrom benötigte jedoch eine deutlich höhere Zugabe an Kohle und eine höhere  $\text{O}_2$ -Konzentration im Kalzinator [74].

In La Robla, Spanien steht eine  $300 \text{ kW}_{\text{th}}$ -Versuchsanlage des Forschungsverbundes INCAR-CSIC. Karbonator und Kalzinator haben einen Durchmesser von 0,4 m und sind 12 m hoch. Das  $\text{CO}_2$  wird durch Verbrennung direkt im Karbonator erzeugt. Es wurden Langzeitversuche mit einer Gesamtdauer von ca. 360 h bei Absorptionsraten zwischen 60 und 86 % durchgeführt. Hauptaugenmerk neuerer Untersuchungen liegt in der Mitverbrennung von Biomasse, um eine negative  $\text{CO}_2$ -Emission zu erzielen. Die Verbrennung im Kalzinator fand bisher nur mit Luft statt [44].

Die  $300 \text{ kW}_{\text{th}}$ -Versuchsanlage am Institut für Energiesysteme und Energietechnik an der Technischen Universität Darmstadt ist die bisher einzige mit indirekter Beheizung im Kalzinator. Dieser wird im blasenbildenden Zustand betrieben. Die notwendige Energie zur Kalzinierung des Sorbens stammt aus einer mit Wärmerohren gekoppelten Brennkammer. In Versuchen mit einer kumulierten Dauer von über 250 h wurden Abscheideraten zwischen 65 und 90 % erzielt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die indirekte Beheizung in der Prozessführung und auch ökonomisch Vorteile mit sich bringt. Die Luftverflüssigungsanlage kann entfallen und der entstehende  $\text{CO}_2$ -Strom ist noch reiner. Das so entstehende  $\text{CO}_2$  bedarf dadurch, je nach Anwendungsfall,



---

einer weniger aufwendigen Nachbearbeitung als beim klassischen CaL-Verfahren ohne indirekte Beheizung. Insgesamt lässt sich durch das Konzept ein geringerer Wirkungsgradverlust und ein kleinerer Bedarf an Absorbens realisieren. Weiter wurde gezeigt, dass die eingesetzten Wärmehohlräume auch für konventionelle Prozesse geeignet sind [122, 84].

Eine zweite CaL-Versuchsanlage mit 1 MW<sub>th</sub>-Leistung steht ebenfalls in Darmstadt und wird durch das EST betrieben. Sie stellt unter den großen Forschungsanlagen mit konventioneller Anlagentechnik die erste Anlage dar, in der die prinzipielle Tauglichkeit des CaL-Verfahrens in großem Maßstab nachgewiesen wurde [135]. Die Anlage wurde sowohl für das Chemical-Looping als auch für das Carbonate-Looping-Verfahren konzipiert und hat dadurch den großen Vorteil mehrere Kopplungsvarianten testen zu können. Der Karbonator hat einen Durchmesser von 590 mm und der Kalzinator von 400 mm. Die Höhen betragen 8,6 und 11,4 m. In ersten Versuchen wurde die prinzipielle Tauglichkeit des CaL-Verfahrens mit Abscheideraten größer 88 % bewiesen und Prozessmodelle entwickelt [90, 135].

Der Forschungsverbund INCAR-CSIC ist auch bei einer 1,7 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage in La Pereda bei Oviedo im Norden Spaniens involviert. Die CaL-Anlage wird von der Firma Hunosa betrieben. Diese besteht ebenfalls aus zwei gekoppelten zirkulierenden Wirbelschichten. Das Rauchgas wird am Standort selbst einer kommerziellen mit Anthrazitkohle gefeuerten Wirbelschicht entnommen. In unterschiedlichen Versuchen über mehrere Stunden hinweg wurde der Einfluss verschiedener Temperaturen untersucht. Weiter wurden Versuche zur Regeneration des Absorbens mit CO<sub>2</sub> und auch der Einfluss von Dampf getestet. Die Versuche kamen zu dem Ergebnis, dass die Aktivität des Absorbens durch eine Zwischenkalzinierung gesteigert werden kann. Der positive Einfluss von Dampf auf die Abscheiderate kann ebenfalls bestätigt werden [45]. Versuche in derselben Anlage mit gesteigerten Sauerstoffkonzentrationen von ca. 70 % für die Oxyfuel-Verbrennung verliefen ebenfalls erfolgreich. Die Versuchsanlage wurde bisher ca. 380 h betrieben [15].

Eine weitere CaL-Versuchsanlage befindet sich in Taiwan und wird vom Industrial Technology Research Institute (ITRI) betrieben. Eine konstruktive Besonderheit der Anlage besteht aus dem Kalzinator. Anstatt eines Wirbelschichtreaktors wird ein Drehrohrofen verwendet. Die Feuerung findet in einer Oxy-Verbrennung mit Diesel statt. Die 1,9 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage ist direkt an ein Zementwerk angeschlossen. Vielversprechend sind hier CO<sub>2</sub>-Abscheideraten > 85 % und über 300 h Betriebsstunden [30].

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die verschiedenen Tests in den Pilotanlagen bewiesen haben, dass das Carbonate-Looping-Verfahren für den kommerziellen Einsatz geeignet ist. Das Verfahren befindet sich derzeit auf dem technologischen Entwicklungsstand von TRL 6 (engl. Technology readiness level) [4]. Dennoch bestehen verfahrenstechnische Kenntnislücken, um das Verfahren auf den nächsten technologischen Schritt TRL 7 bringen zu können. So fanden die bisherigen CaL-Versuche hauptsächlich im Luftbetrieb im Kalzinator statt. Eine Rezirkulation im Kalzinator fehlte dementsprechend bei allen Anlagen.

Ebenso wurde meistens synthetisches Rauchgas im Karbonator eingesetzt. Ferner sind stabile Betriebspunkte bisher nur für einige Stunden dokumentiert. Die Datenbasis für die Bildung

---

geeigneter Prozessmodelle fehlt daher ebenso wie für die Auslegung einer Demoanlage im größeren Maßstab und eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.

Aus diesem Grund wurde die 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage in dieser Arbeit optimiert und Langzeitversuche in über 1000 h Oxy-Betrieb mit Rauchgasrezirkulation durchgeführt. Dabei wurden CO<sub>2</sub>-Absorptionsraten im Karbonator von bis zu 94 % und eine Gesamtabscheidungsrate von über 97 % erreicht [71]. Weiter wurden wichtige Erkenntnisse bezüglich Langzeitstabilität und Reaktivität von Kalkstein unter realen Oxyfuel-Bedingungen gewonnen. So wurde bewiesen, dass Kalkstein auch im Dauerbetrieb relativ wenig abreibt und somit für einen konventionellen Einsatz als Absorbens sehr gut geeignet ist [73]. Das deaktivierte, kontinuierlich abgezogene Material muss nicht entsorgt werden. Vielmehr ist es als wertvoller Rohstoff für die Zementherstellung sehr geeignet.

---

### 3 Erweiterung der Anlage und Versuchsvorbereitungen

---

Im folgenden Kapitel wird die Optimierung der Versuchsanlage basierend auf den Anforderungen des CaL-Prozesses im kommerziellen Einsatz und die Vorbereitungen der Langzeitversuche näher beschrieben. Dabei wird zunächst der Versuchsaufbau und die unterschiedlichen Anlagenvarianten vorgestellt. Ferner wird die Auslegung, der Bau und die Inbetriebnahme ausgewählter Komponenten dargestellt. Weiter wird die Konzeption und Realisierung einer beheizten Laborwirbelschicht für die Untersuchung von Kalksteinproben erläutert. Die Ergebnisse dieser Versuche flossen in die Auswahl der verwendeten Kalksteinsorten und die Auswertung der Aktivität von Proben aus den  $1\text{ MW}_{\text{th}}$ -Versuchen ein. Anschließend wird die verwendete Messtechnik beschrieben und eine Fehlerabschätzung durchgeführt. Am Ende des Kapitels werden für die Auswertung wichtige Bewertungsparameter des CaL-Verfahrens definiert.

---

#### 3.1 Bestehende $1\text{ MW}_{\text{th}}$ Versuchsanlage an der TU Darmstadt

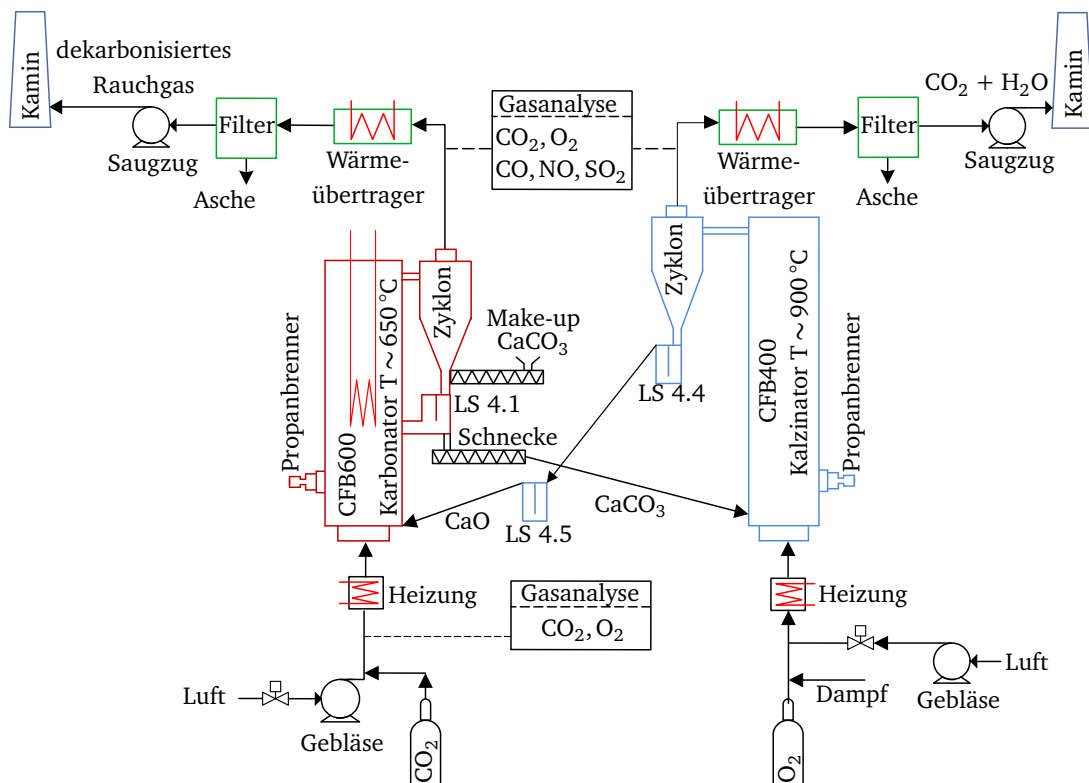
---

In den Jahren 2008 bis 2013 koordinierte das Fachgebiet Energiesysteme und Energietechnik (EST) der Technischen Universität Darmstadt (TUD) das COORETEC-Verbundvorhaben *CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kohlekraftwerken mittels Kalkstein – Untersuchungen im Technikumsmaßstab (LISA)*. Bei diesem Vorhaben stand der Aufbau und Betrieb einer Versuchsanlage für das CaL-Verfahren im Maßstab von  $1\text{ MW}_{\text{th}}$  im Mittelpunkt.

Ziel war es, gesicherte Erkenntnisse über die Möglichkeit des Betriebs einer CaL-Anlage im  $1\text{ MW}_{\text{th}}$ -Maßstab gewinnen zu können. Dabei wurden zwei vorhandene, zirkulierende Wirbelschichtreaktoren mit je  $1\text{ MW}_{\text{th}}$  für den CaL-Prozess modifiziert und zusammengeschaltet. Nachfolgend wurde die Anlage in Betrieb genommen und erfolgreich betrieben. Dabei wurden zunächst Batch-Versuche durchgeführt und dann in einer Luft-Gas-Feuerung die Machbarkeit des Prozesses in einer kontinuierlichen Wirbelschicht im Technikumsmaßstab bewiesen [54].

Dies war zu diesem Zeitpunkt weltweit die erste CaL-Anlage in dieser Größenordnung. In Abbildung 3.1 ist der Versuchsaufbau exemplarisch dargestellt. Die über einen längeren Zeitraum erzielten CO<sub>2</sub>-Einbinderaten von ca. 80 % im Karbonator bzw. eine korrespondierende Gesamtabscheiderate von ca. 90 % im Kalzinator entsprachen den Erwartungen. Die Untersuchungen ergaben einen deutlich niedrigeren Wirkungsgradverlust und im Vergleich zu alternativen CCS-Verfahren wie MEA-Wäsche, Oxyfuel oder IGCC relativ geringe CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten. Die durchgeführten Untersuchungen an der  $1\text{ MW}_{\text{th}}$  Versuchsanlage stellten einen wichtigen Meilenstein im Hinblick auf die technische Umsetzung des Verfahrens dar.

Die Versuchsanlage besteht aus zwei miteinander gekoppelten Wirbelschichtreaktoren, mit deren Hilfe das Kohlendioxid aus dem zu reinigenden Gemisch entfernt wird. Hierzu wird das Kohlendioxid im Karbonator zunächst an CaO gebunden. Dieses gebildete CaCO<sub>3</sub> kann nun mechanisch gefördert werden und räumlich vom Ursprungsstrom getrennt im Kalzinator, nunmehr stickstofffrei wieder kalziniert werden. Das im Karbonator abgetrennte CO<sub>2</sub> wird so wieder aus



**Abbildung 3.1.:** Anlagenkonfiguration der ersten CaL-Versuche an der TU Darmstadt

dem Feststoff ausgetrieben und kann für weitere Prozessschritte abgesaugt werden. Jeder Reaktor besitzt eine thermische Leistung von ca.  $1 \text{ MW}_{\text{th}}$ . Das synthetisch gemischte Rauchgas wird in den Karbonator mit 600 mm Durchmesser eingeleitet. Dort wird das  $\text{CO}_2$  mit Hilfe von Kalkstein eingebunden und im Kalzinator ( $\varnothing = 400 \text{ mm}$ ) wieder freigesetzt. Der Karbonator ist 8,6 m hoch, der Kalzinator 11,5 m.

Der Karbonator ist als zirkulierender Wirbelschichtreaktor ausgelegt, d.h. der an Kohlendioxid abzureichernde Gasstrom wird durch einen Düsenboden in einen senkrecht stehenden Zylinder eingeleitet, der mit dem Absorbens gefüllt ist. Der Gasstrom durchströmt das Bettmaterial, lockert es auf und verwirbelt es. Hierdurch wird die reaktionsfähige Oberfläche des Sorbens stark vergrößert und es kommt zu einem intensiven Kontakt mit dem zu reinigenden Rohgas. Die Versuchsanlage ist mit allen typischen Komponenten einer kommerziellen zirkulierenden Wirbelschicht ausgestattet.

Die Karbonisierungsreaktion ist stark exotherm und läuft idealerweise bei einer Temperatur von ca.  $650^\circ\text{C}$  ab. Um die exotherme Reaktionswärme im Karbonator abtransportieren zu können, ist es möglich, bis zu fünf Kühllanlagen axial von oben in den Reaktor einzubringen. So kann dem Prozess gezielt Wärme entzogen werden. Die Temperatur des Wirbelbettes wird durch die Eindringtiefe der Kühllanlagen geregelt.

Nach der Karbonisierung wird das  $\text{CO}_2$ -arme Rauchgas in einem Wärmeübertrager abgekühlt und in einem Schlauchfilter entstaubt, bevor es an die Atmosphäre abgegeben wird. Das auf-

---

gewirbelte Material wird prozessintern in einem Zyklonabscheider vom Gasstrom getrennt. Die Feststoffe gelangen in sogenannte Umlaufschleusen, wo der Druckabschluss zwischen Reaktor und Rückföhrleitung hergestellt wird. Von dort wird das Absorbens in den Karbonator zuröckgeföhrt. Ein Teil des mit CO<sub>2</sub> angereicherten Bettmaterials wird mit Hilfe einer Föderschnecke vom Karbonator in den Kalzinator gefödrert, um das eingebundene CO<sub>2</sub> dort wieder freizusetzen. Der Abgastrakt wird im Vergleich zur Umgebung mit geringerem Druck betrieben. Dies bedeutet, dass die Drehzahl des Saugzuges so geregelt wird, dass am Ausgang des Zyklons ein leichter Minderdruck zur Atmosphäre von ca. 1 mbar vorherrscht.

Da es beim Betrieb durch Abrieb und durch Abzug von Material stets zu einem Inventarverlust kommt, besteht die Möglicheit, dem Reaktor über ein gravimetrisches Dosiersystem Material zuzuföhren. Dabei kann es sich um Kalziumkarbonat, Kalziumoxid oder Gemische davon handeln. Das Dosiersystem ist für eine Födrermenge von bis zu 360 kg/h ausgelegt.

Im Kalzinator wird das eingebundene CO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von ca. 900 °C wieder aus dem Sorbens ausgetrieben. Im Gegensatz zur Karbonisierungsreaktion ist dieser Prozess endotherm, d.h. es muss Energie aufgewandt werden, um sowohl die nötige Energie für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung bereitzustellen, als auch eventuelle Wärmeverluste auszugleichen. Dies geschieht durch Befeuerung des Kalzinators mit Kohle. Wie auch beim Karbonator wird das Prozessgas nach dem Reaktor durch einen Saugzug transportiert, im Wärmeöbertrager abgeköhlt und in einem Schlauchfilter entstaubt. Danach wird das Gas der Umgebung zugeföhrt.

Die Reaktorbeladung wird kontinuierlich durch Druckmessungen entlang der Reaktorquer-schnitte gemessen. Das kalzinierte Material wird anschließend über eine Umlaufschleuse in den Karbonator zuröckgeföhrt und steht wieder zur Absorption von CO<sub>2</sub> zur Verfügung.

Die Zusammensetzung und die Volumenströme aller Gasströme an Ein- und Ausgang der Reak-toren werden kontinuierlich gemessen. Ferner werden auch die Volumenströme aller Spöl- und Hilfsgase, Dröcke, Temperaturen, Konzentrationen, Dosieraten, Föllmengen und Geschwindig-keiten an vielen weiteren Stellen der Versuchsanlage ermittelt und auf einem Prozessserver gespeichert.

---

### 3.2 Erweiterung und Optimierung der 1 MW<sub>th</sub> CaL-Versuchsanlage

---

Nachdem an der TU Darmstadt erstmals bewiesen wurde, dass das CaL-Verfahren auch im in-dustriellen Maßstab mögliche ist, besteht ein weiterer Schritt in der Erweiterung der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage. Dadurch soll es mögliche sein, realitätsnahe CaL-Versuche durchföhren und aus-sagekräftige Daten für die Prozessbewertung gewinnen zu können. Die 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage soll prozesstechnisch so optimiert und um Nebensysteme erweitert werden, dass ein dauerhaf-ter Betrieb ermöglicht und stationäre Punkte erreicht werden können.

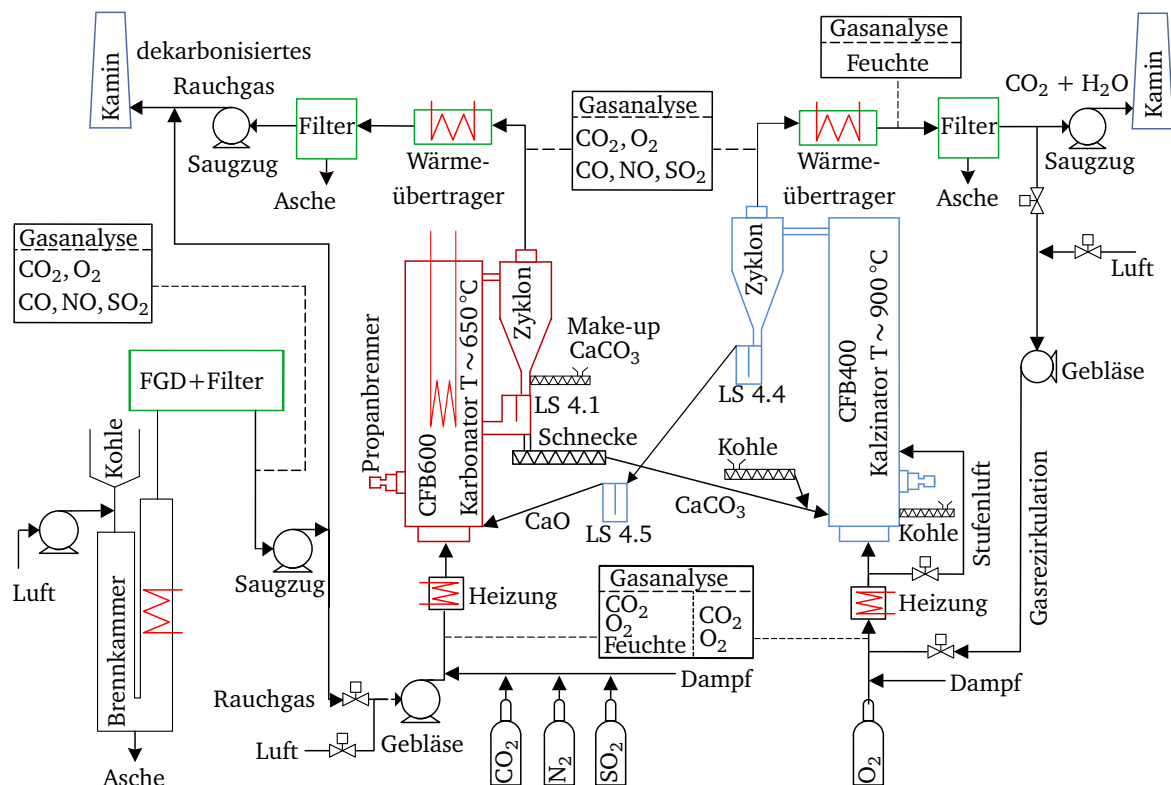
Die prozesstechnisch relevanten Erweiterungen nach der ersten Umbauphase sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Unter anderem ist dies die Rezirkulation im Kalzinator, die Einbindung einer Staubföuerung und die mögliche Dosierung von Dampf und SO<sub>2</sub> in den Karbonator. Die umge-baute Anlage besteht aus den zwei miteinander verbundenen zirkulierenden Wirbelschichtre-aktoren und einer neu eingebundenen Staubföuerung. Für die CaL-Versuche liefert die Staub-

feuerung des Rauchgas, welches in den Karbonator eingeleitet wird. Sowohl die Größe und die Durchmesser des Karbonators als auch des Kalzinators haben sich gegenüber den Abmessungen vor dem Umbau nicht verändert. Zusätzlich kann dem Karbonator noch Luft, Schwefeloxid und Kohlendioxid aus einer Tankanlage zugeführt werden.

Das Rauchgas kann synthetisch erzeugt oder direkt aus der Brennkammer in den Karbonator geleitet werden. Dies ist bei unerwarteten Ausfällen der Brennkammer hilfreich, um die Zwischenzeit bis zum erneuten Start der Feuerung zu überbrücken. Weiter können beide Reaktoren zunächst mit Luft angefahren werden. Im Kalzinator ist ab der dritten Versuchskampagne zusätzlich eine optionale Stufenluft installiert. Diese ist in Abbildung 3.2 ebenfalls mit eingezeichnet. Die Bekohlung im Kalzinator kann mit Hilfe einer Schnecke oder über die Rückführleitung der internen Rezirkulation erfolgen.

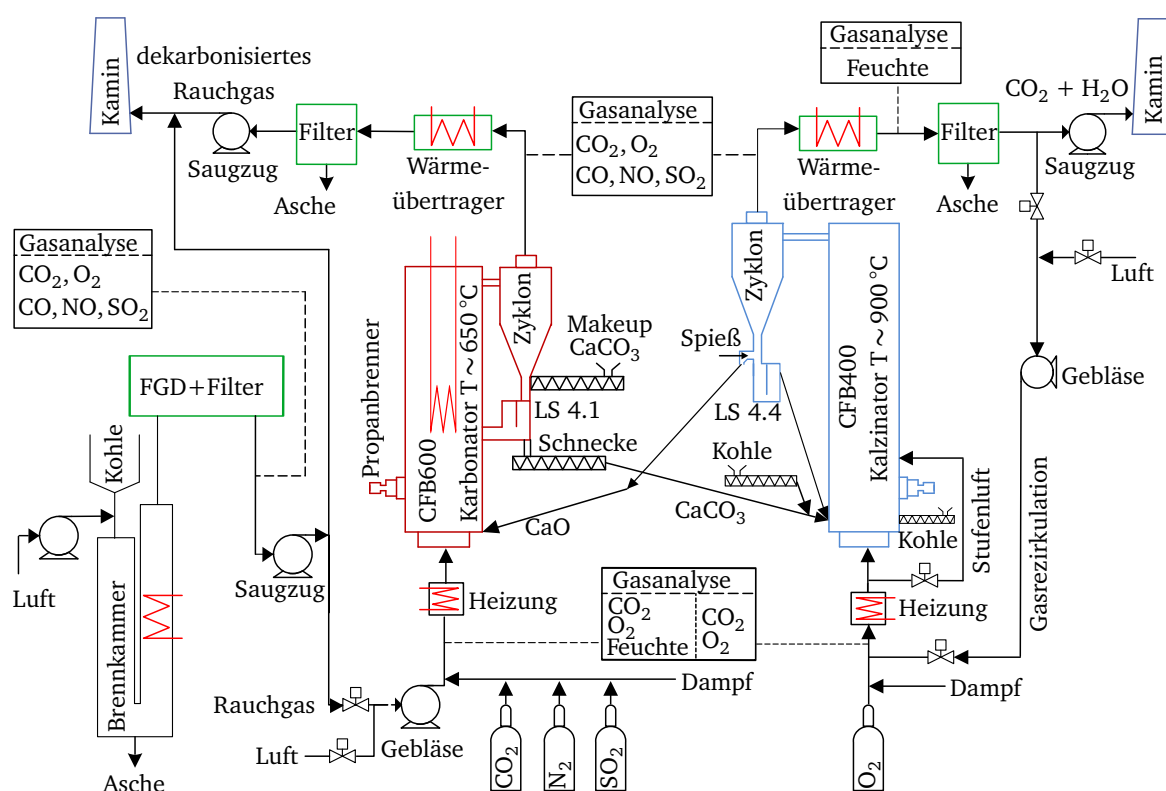
Um realistische Oxyfuel-Bedingungen erzeugen zu können, wird der Kalzinator mit  $O_2$ -angereichertem, rezirkuliertem Rauchgas gefeuert. Dazu wird ein Teil des abgekühlten und entstaubten  $CO_2$ /Dampf-Gemisches durch die Gasrezirkulation angesaugt, erwärmt und mit Sauerstoff gemischt. Anschließend wird der Gasstrom wieder dem Kalzinator zugeführt. Die Rezirkulation wird im Normalbetrieb dazugeschaltet.

Die Zusammensetzung des umlaufenden Materials kann in regelmäßigen Abständen durch Probenahmen zwischen den Reaktoren und den Filtern evaluiert werden. Die Probenahmestellen



**Abbildung 3.2.:** Anlagenkonfiguration der erweiterten CaL-Versuchsanlage, Variante 1

Durch die Umbaumaßnahmen kann die Versuchsanlage in unterschiedlichen CaL-Konfigurationen betrieben werden. Durch den Einsatz eines Spießes in der Umlaufschleuse 4.4 nach dem Kar-



**Abbildung 3.3.:** Anlagenkonfiguration der erweiterten CaL-Versuchsanlage mit Spieß und ohne Umlaufschleuse 4.5, Variante 2



---

bonatorzyklon kann die interne Rezirkulation geöffnet werden. Der Einsatz der Umlaufschleuse 4.5 vor Eintritt in den Karbonator entfällt dann. Diese Konfiguration wird in Kampagne 5 und 6 eingesetzt und ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Zusätzlich ist es möglich, die Förderschnecke durch ein sogenanntes L-Valve, ein fluidisiertes Förderventil, zu ersetzen. Dies hat den Vorteil, auf mechanische Bauteile im System verzichten zu können und ist daher für großtechnische Anwendungen geeignet. Die Funktionsfähigkeit des Ventils wird am Ende von Kampagne 6 nachgewiesen. In allen anderen Versuchskampagnen wird bevorzugt die Förderschnecke eingesetzt, da mit ihr eine Regelung besser möglich und dadurch eine Parametervariation durchführbar ist.

Die 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung der TU Darmstadt wurde in ihrer Funktionalität so erweitert, dass realitätsnahe CaL-Langzeitversuche möglich wurden. In den folgenden Abschnitten werden die wesentlichen Erweiterungen und Umbauten kurz näher erläutert.

---

### 3.2.1 Rauchgasrezirkulation des Kalzinators

---

Für das Carbonate-Looping-Verfahren ist es notwendig, dass dem Kalzinator für die Regeneration von CaO und die Freisetzung von CO<sub>2</sub> Energie zugeführt wird. Dies geschieht durch die Verbrennung von Kohle. Eine Nutzung oder Lagerung des Abgasstroms ist nur mit einem sehr hohen CO<sub>2</sub>-Anteil möglich. Wasserdampf wird vor der Verdichtung auskondensiert. Gase wie N<sub>2</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, Ar und weitere Spurengase sollten einen Anteil von 2-3 mass.-%<sub>tr</sub> nicht überschreiten. Da eine Zufuhr von normaler Luft zu einer Verdünnung des Abgasstroms mit N<sub>2</sub> führen würde, wird reines O<sub>2</sub> für die Verbrennung verwendet.

Um die Verbrennungstemperaturen im Kalzinator niedrig zu halten und eine Mischung mit anderen Gasen zu vermeiden, ist es notwendig, einen Teil des CO<sub>2</sub>/Dampf-Gemisches nach dem Kalzinator zu rezirkulieren, mit O<sub>2</sub> anzureichern und wieder in den Kalzinator einzuleiten. Bei der Oxyfuel-Feuerung ist es wichtig, dass die eingeleitete Sauerstoffmenge genau geregelt wird. Zu viel Sauerstoff würde die CO<sub>2</sub>-Qualität reduzieren und die Verbrennungstemperatur lokal zu stark steigen lassen. Dies würde zu einer erhöhten Deaktivierung des Absorbens führen. Zu wenig Sauerstoff hingegen führt zu einer unvollständigen Verbrennung der Kohle und zur Bildung von CO.

In vorhergehenden CaL-Versuchen wurde der Kalzinator mit einem Luft-Sauerstoffgemisch betrieben. Im neuen Konzept für die Rezirkulation wird das Abgas durch einem Wärmeübertrager abgekühlt, im Staubfilter gereinigt und gelangt nach dem Saugzug in die Leitung zum Kamin. Bevor das Abgas in den Kamin gelangt, wird ein Teil durch das Rezirkulationsgebläse angesaugt, verdichtet und mit Sauerstoff gemischt.

Aufgrund einer Staubbeladung von ca. 20 mg/Nm<sup>3</sup> und einer Temperatur von ca. 200 bis 270 °C des Abgases war das alte, mechanisch verdichtende, Primärluftgebläse des Kalzinators nicht geeignet. Deshalb wurde die komplette saugseitige Abgaskanalführung ab Filter bis Kamin und der Primärluftkanal bis nach dem Gebläse erneuert. Das neue Gebläse wurde sowohl für den Frischluftbetrieb als auch für den Rezirkulationsbetrieb ausgelegt. Die Dimensionierung wurde in einem iterativen Prozess basierend auf den zu erwartenden Operationsbedingungen festge-



---

legt. Während des Aufheizens des Kalzinators ist ein hoher Volumenstrom an Frischluft von ca.  $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , im Rezirkulationsbetrieb nur ca.  $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$  an größtenteils  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu fördern. Die Komponenten sollen dabei sowohl gegen korrosive Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_x$ ) als auch gegen hohe Temperaturen (bis  $270^\circ\text{C}$ ) beständig sein. Weiter sind alle Komponenten explosions sicher ausgelegt und absolut dicht.

Die Durchflussmessung vor dem Gebläse ist als Venturimesstrecke ausgelegt. Diese ist mit einer Gasanalyse für  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  und einer Temperaturmessung gekoppelt. So ist es möglich den Durchfluss zu berechnen und mit Hilfe des Gebläses zu regeln. Die Umschaltung zwischen Rezirkulations- und Frischluftbetrieb erfolgt durch zwei elektrisch gesteuerte Klappen. Während des Rezirkulationsbetriebs ist die Frischluftklappe geschlossen und vice versa.

Durch die hohen Anforderungen kam nur ein mehrstufiges Gebläse in Frage. Eine hohe Volumenstrombandbreite führte zu einer Begrenzung der möglichen Verdichterleistung auf max. 300 mbar. Der Düsenboden des Kalzinators war jedoch für einen Druckverlust von 200 bis 300 mbar bei einem Durchfluss von  $800 \text{ Nm}^3/\text{h}$  ausgelegt. Nach Addition des Bettdruckes und der Peripherie musste ein Redesign vorgenommen werden. Die Neuauslegung ist in Kapitel (3.3) näher erläutert.

---

### 3.2.2 Brennkammerkopplung des Karbonators

---

Für die Einbindung der Brennkammer in den CaL-Prozess bestand eine direkte Leitung vom Primärlüfter des Karbonators zur Brennkammer. Der Primärlüfter übernahm dementsprechend die Funktion eines Saugzuges für die Brennkammer und eines Lüfters für den Karbonator. Die zuverlässige Einbindung der Brennkammer in den CaL-Prozess ist so nicht möglich. Eine Druckänderung im Karbonator hätte eine direkte Auswirkung auf die Druckverhältnisse der Brennkammer und vice versa. Weiter war es nicht möglich, die Brennkammer und den Karbonator unabhängig voneinander zu betreiben.

Die Rauchgaswege der Brennkammer wurden deshalb erneuert und ein neuer Saugzug nur für die Staubfeuerung wurde installiert. Nach dem Brennkammersaugzug wurde eine Ansaugleitung zum Primärlüfter des Karbonators vorgesehen. Zwei Klappen, nach dem Saugzug der Brennkammer und in der Verbindungsleitung, regeln den Massenstrom der jeweiligen Komponenten. Dies hat folgende Vorteile:

- Die Belüftungszeit für die Brennkammer verringert sich im gekoppelten Betrieb sehr stark, da das Volumen des Karbonators für die Berechnung der Luftmenge entfällt.
- Es ist nun möglich den Karbonator und die Brennkammer gleichzeitig vollkommen unabhängig voneinander zu betreiben. Dies führt zu einer einfacheren Einkopplung der Brennkammer in den CaL-Prozess und zu einer geringeren Störanfälligkeit der Versuchskampagnen.
- Durch Anstellung der Ansaugklappe lässt sich ein Vordruck im Rauchgaskanal erzeugen. Das Rückströmen der Gase der anderen Reaktoren oder die Vermischung von Luft durch Undichtigkeiten im Rauchgassystem ist dadurch auszuschließen.

- 
- Die Brennkammer kann konstant betrieben werden. In Abhängigkeit des gewünschten Rauchgasmassenstroms und der Reaktorbeladung im Karbonator wird nur noch der Primärlüfter geregelt.

Mit dem Umbau der Rauchgaskanäle und der Beschaffung eines Saugzuges für die Brennkammer wurde die Gelegenheit genutzt, auch die Saugzüge des Karbonators und des Kalzinators zu erneuern. Diese waren beide am Ende ihres Lebenszyklus angekommen. Ferner war der Saugzug für den Karbonator nicht für die erwartete Rauchgasmenge ausgelegt. Deshalb wurden für die erwarteten Abgasmengen der Reaktoren zwei neue Saugzüge bestellt.

Die neuen Saugzüge sind für eine größere Leistungsbandbreite ausgelegt und besitzen zusätzlich auch einen Brems-Chopper. Dieser bremst bei zu großen Schwankungen den Frequenzumrichter des Lüfters und baut somit die überschüssige Energie aus dem Zwischenkreis in einem Bremswiderstand ab. Dies verhindert im Betrieb bei größeren Lastschwankungen den Ausfall des Frequenzumrichters. Im Zuge des Einbaus der Saugzüge wurde die Führung der Rauchgasleitungen zum Kamin umgestaltet und mit stärkerem und temperaturfesterem Material ebenfalls neu ausgeführt. Zusätzlich wurden alle Leitungen mit Dämmwolle und neuen Sensoren ausgestattet.

---

### 3.2.3 Tauchscheibendosierer für die Brennkammer

---

In den ersten Versuchen hat sich ergeben, dass Versuche mit synthetischem Rauchgas aufgrund des fehlenden Dampfes und des Fehlens an Schwefel und NO<sub>x</sub> zu keinen realistischen Ergebnissen führt. Für realistische Langzeitversuche ist deshalb eine zuverlässig funktionierende Brennkammer unerlässlich. In allen vergangenen Kampagnen traten regelmäßig Probleme durch ein Verstopfen der Wärmeübertragerpakete und durch eine ungenaue Brennstoffdosierung auf. Um ein Verstopfen der Brennkammer mit Asche zu verhindern, wurde Anfang 2017 eine Trockenentaschung umgesetzt. Es wurde eine Entnahmeschnecke installiert, welche die anfallende Asche im Umlauf kontinuierlich aus der Brennkammer fördert.

Aufgrund der relativ kleinen Leistung der vorhandenen Brennkammer ist nur ein Brenner eingebaut. Mit dem ursprünglichen konventionellen Dosiersystemen ist die Fehleranfälligkeit der Staubfeuerung bei Nachfüllvorgängen im Vorlagebehälter oder sonstigen Inhomogenitäten sehr hoch. Dies führte zu häufigen Ausfällen der Brennkammer während der Versuche. Aus diesem Grund wurde ein Dosierkonzept mit Hilfe von rotierenden Tauchscheiben in einer blasenbildenden Wirbelschicht installiert. Vorteil ist eine absolut pulsationsfreie Dosierung und eine genauere Messung des wirklich geförderten Kohlestroms mittels Abgleich der Wägezellen und der Drehgeschwindigkeit der Tauchscheiben.

Die Umsetzung erfolgte zeitgleich mit der Installation einer Trockenentaschung für die Brennkammer. Der Tauchscheibendosierer wurde in der fünften und sechsten Kampagne erfolgreich eingesetzt. Das neue Dosiersystem für die Brennkammer und die Entaschung erzeugten ein deutlich homogeneres Rauchgas. Die Ausfälle der Brennkammer konnten so erfolgreich vermieden werden.

---

### 3.2.4 Mauerung

---

Die Mauerung der Anlage wurde in vorhergehenden Versuchen irreparabel zerstört. Analysen haben ergeben, dass das verwendete Konzept mit mikroporösen Dämmplatten nicht geeignet war, da diese bei Kontakt mit Dampf aufquellen und Risse in der Mauerung erzeugen. Beide Reaktoren und die Anlagenkopplung wurden deshalb ausgebrochen und neu zugestellt. Beim neuen Konzept wurde darauf geachtet, dass die Lebensdauer der Teile durch die wechselnde Beanspruchung während der unterschiedlichen Versuche nicht beeinträchtigt wird. Sie wurde deshalb insbesondere gegen korrosive Gase und Dampf geschützt. Die neue Mauerung besteht aus drei unterschiedlichen Schichten. Leichte hitzebeständige Steine, schwere Isolationssteine und Spezialzement. Die Neuzustellung der Reaktoren wurde genutzt, um zusätzliche Stützen für Messungen in den Reaktoren zu integrieren.

Die Anlagenverschaltung wurde während der Neuzustellung zu Beginn des Projektes bewusst nicht verändert. Durch vorhergehende Versuche ist bekannt, dass diese für den CaL-Prozess geeignet ist. Aufgrund von thermischen Restriktionen war es nicht möglich, den Durchmesser des Kalzinators von 400 mm zu vergrößern und mit dem des Karbonators anzugleichen. Dies bedeutet für das Verfahren, dass der Karbonator bedingt durch seinen größeren Durchmesser tendenziell im unteren Geschwindigkeitsbereich von ca. 2,5 bis 3 m/s betrieben werden muss. Gleichzeitig wird die Wanderungsgeschwindigkeit im Kalzinator zwischen 5 und 6 m/s liegen.

---

### 3.2.5 Wärmeübertrager für den Kalzinator und die Brennkammer

---

Verbrennungstests mit der Brennkammer ergaben, dass die Rauchgaskühlung für eine Leistung von  $1 \text{ MW}_{\text{th}}$  dauerhaft nicht ausreichend war. Aus diesem Grund wurden Konzepte für einen zweiten, nachgeschalteten Wärmeübertrager ausgearbeitet. Dieser kann nach dem bestehenden Wärmeübertrager der Brennkammer als optionaler Bypass-Wärmeübertrager bei Bedarf ein- und ausgekoppelt werden.

Auch der Wärmeübertrager am Kalzinator war bei den CaL-Versuchen von LISA an seiner Leistungsgrenze. Um die Anlage mit hoher Rauchgasleistung betreiben zu können, war es notwendig den bestehenden Wärmeübertrager im Kalzinator um vier weitere Rauchgasbündel zu erweitern. Diese Bündel wurden direkt zu Beginn installiert. Erste Tests haben ergeben, dass die Kühlleistung ausreicht, jedoch keine Reservekapazitäten vorhanden sind.

Um Reserven der Kühlkapazität des Kalzinators zu schaffen, wurden Pläne für einen zweiten nachgeschalteten Wärmeübertrager ausgearbeitet. Vergleichbar mit der Brennkammer wurde ebenfalls ein optionaler Bypass-Wärmeübertrager installiert. Der zweite, nachgeschaltete Wärmeübertrager ist im Wesentlichen baugleich mit dem neu installierten Wärmeübertrager der Brennkammer. In den Kampagnen erwiesen sich beide zusätzlichen Wärmeübertrager als sehr nützlich, da die Temperaturen im Dauerbetrieb nur mit der zusätzlichen Kühlleistung unter  $250^\circ\text{C}$  gehalten werden konnten.

---

### 3.2.6 Erweiterung des Kohlesystems durch ein Brennstoffsilos

---

Es sollten unterschiedliche Braunkohle- und Steinkohlesorten auf ihre Eignung für den CaL-Prozess untersucht werden. Das Kohlesystem der Versuchsanlage ist für eine maximale Kohlekorngröße von mehreren cm ausgelegt. Größere Stücke deutlich über 5 mm führen zu Verblockungen im Fördersystem.

Steinkohle ist in unterschiedlichen Qualitäten kommerziell, vor allem in Big-Bags, verfügbar. Sie kann im bestehenden System per Big-Bag gelagert, gemahlen und dosiert werden. Eine Änderung des bestehenden Systems ist für die Nutzung von Steinkohle nicht notwendig

Rohbraunkohle ist ebenfalls, stückig in Big-Bags abgefüllt, zu erhalten. Diese müsste direkt am EST gebrochen, getrocknet und je nach Einsatz, in der Brennkammer gemahlen bzw. im Kalzinator stückig bis einige mm, aufbereitet werden. Da die maximale Größe der Kohlestücke, die vom Kohlesystem gefördert bzw. in der Kohlemühle zu Kohlestaub gemahlen werden kann, limitiert ist, müsste ein zusätzlicher Zerkleinerer und eine elektrische Vortrocknungsstrecke installiert werden. Diese Kohlevortrocknung ist aufgrund des Selbstentzündungspotentials von feiner und trockener Braunkohle in einer Versuchsanlage mit vertretbarem Aufwand nicht ausführbar. Weiter hat Rohbraunkohle einen sehr geringen Heizwert, was ein Logistik- und Lagerproblem mit sich führen würde.

Vorgetrocknete Braunkohle mit einem Wasseranteil von max. 10 % ist in zwei unterschiedlichen Qualitäten erhältlich und per Silo-Lkw jederzeit lieferbar. Dies ist zum einen die relativ grobe Wirbelschichtbraunkohle (LEG) und zum anderen der feinere Braunkohlestaub (LEP). Beide getrockneten Kohlesorten sind im Gegensatz zu Steinkohle bei Umgebungsbedingungen unter Umständen selbstentzündlich. Ein Transport oder die Lagerung in Big-Bags ist aufgrund der selbstentzündenden Eigenschaft nicht möglich. Dadurch war es notwendig, ein stationäres Brennstoffsilos und eine pneumatische Förderung in das Kohlesystem der Versuchsanlage zu errichten.

Vorteil gegenüber dem Bau einer Kohleaufarbeitungsstrecke für Rohbraunkohle sind der geringere Platzbedarf, die bessere Verfügbarkeit des Brennstoffs und die weitere Nutzungsmöglichkeit des Brennstoffsilos für andere Projekte. Zusätzlich zum Silo wurde noch ein Entladeplatz für den Tankkraftwagen in direkter Nähe errichtet. Damit wurde eine direkte und sichere Entladung außerhalb der Feuerwehrezufahrt ermöglicht.

Es wurde ein stationäres Brennstoffsilos mit ca. 60 m<sup>3</sup> Fassungsvermögen neben die bestehenden Flüssiggastanks errichtet. Ein Augenmerk bei der Konzepterstellung und Bau des Silos wurde auf die pneumatische Förderung gelegt. Um jede Art Brennstoff fördern zu können, wurde eine pneumatische Förderung mit Stickstoff vorgesehen. Zusätzlich wird das Silo inert betrieben. Die Förderung mit Stickstoff erspart eine aufwendige und teure ATEX-Auslegung des Silos und der Förderstrecke. Der notwendige Stickstoff wird dem bereits vorhandenen Flüssigstickstofftank entnommen. Je nach Sicherheitsvorschriften des eingesetzten Brennstoffes ist es zusätzlich möglich die Förderung auch mit einer N<sub>2</sub>/Druckluft-Mischung zu realisieren. Das Brennstoffsilos wurde ebenfalls für die Lagerung, Dosierung und Förderung anderer Energieträger ausgelegt.

---

Die Zuführung der Kohle erfolgt in die vorhandenen Vorlagebehälter des Kalzinators und der Brennkammer. Von da an wird das jeweils bestehende Förder- und Dosiersystem in den Reaktor, respektive in die Brennkammer, verwendet. Bei Nutzung anderer Brennstoffe kann die Förderung auch mit Druckluft erfolgen. Der Druckschalter des Silos ist direkt mit dem kryogenen Stickstofftank verbunden. Dadurch wird immer eine positive Druckdifferenz von 4-20 mbar gegenüber der Umgebung sichergestellt.

Die Dosierung am Silo wurde mit einem Doppelklappensystem im Austrag ausgeführt. Das System mit Klappen hat den Vorteil, dass je nach Fördergut die Klappensteuerung angepasst werden kann. Die Änderung der Öffnungsdauer, des Anstellwinkels und die Vibrationszeit sind so individuell anpassbar. Die Nutzung einer Zellenradschleuse für unterschiedliche Lagermedien ist hingegen nicht möglich.

---

### 3.2.7 Automatisches Kalksteinfördersystem

---

Der Kalkstein wird über einen verwogenen Kalksteindosierer in den Karbonator bzw. Kalzinator dosiert. Der dosierte Kalkstein fällt über eine Verteilung in die Umlaufschleuse des Karbonators. Bisher wurde der Dosierer per Hand aus 220 l-Fässern befüllt. Die Fässer wurden hierzu auf dem Hallenboden aus Big-Bags befüllt und mit dem Hallenkran auf die oberste Ebene der Versuchsanlage transportiert. Dort gelangten Sie über eine Rollbahn zum zweiten Hallenkran, über den die Fässer mit einem kettenzugbetriebenen Fasskipper in den Dosierer entleert wurden. Dieser Vorgang war nicht nur zeitaufwendig, sondern barg auch Risiken für das Personal. Aus diesem Grund wurde die Versuchsanlage mit einem automatischen Kalksteinfördersystem ausgestattet.

Der Kalkstein wird nun am Hallenboden über einen Container oder Big-Bag direkt in einen Vorlagebehälter des Fördersystems transportiert. Eine Sauglanze wird in das Vorratsbehältnis für Kalkstein eingeführt und dieser wird, wie bei einem Staubsauger, auf die oberste Ebene gesaugt. Dort wird der Kalkstein in regelmäßigen Abständen vom Filter abgereinigt und gelangt in einen Vorlagenbehälter mit ca. 200 l Fassungsvermögen. Dieser Vorlagebehälter befindet sich direkt über dem Dosiersystem für Kalkstein. Wenn der Kalksteindosierer nachgefüllt werden muss, wird das Material durch ein Klappensystem in wenigen Sekunden direkt nachgefüllt. Der Vorratsbehälter wird nun automatisch, per Leermelder aktiviert, mit dem Saug-Fördersystem wieder mit Kalkstein befüllt.

Die Vorteile liegen nicht nur in einer einfacheren Handhabung, sondern auch in einem staubfreien Transport und in einer fast unterbrechungsfreien Nachfüllung des Dosierers. Das heißt, der Dosiervorgang wird durch das System nicht mehr gestört. Dies erhöht die Genauigkeit der Mengenmessung des dosierten Kalksteins. Das pneumatische Fördersystem fördert eine Menge von ca. 1200 kg Kalkstein pro Stunde. Wenn der Vorratsbehälter oder der Big-Bag leer ist, kann die Sauglanze vom Personal in ein neues Behältnis mit Kalkstein geführt werden. Durch den automatischen Kalksteinförderer kann die Makeup-Dosierate nicht nur gleichmäßiger, sondern auch deutlich höher ausgeführt werden.

---

### 3.2.8 Kennlinienermittlung der Hochtemperaturförderschnecke

---

Die Kenntnis des Umlaufs zwischen dem Karbonator und dem Kalzinator ist von besonderer Bedeutung für die Bewertung des CaL-Verfahrens. Der zirkulierende Massenstroms zwischen den beiden Reaktoren ist notwendig für die Bestimmung der Massen- und Energiebilanz sowie der Verweilzeiten der Partikel in den Reaktoren. Auch für die Skalierung des Prozesses hin zu einer kommerziellen Anlage ist es sehr wichtig, den Umlauf abschätzen zu können, da die Größe der Anlagenkomponenten und damit die Wirtschaftlichkeit des CaL-Verfahrens dadurch beeinflusst werden.

Für die Messung des Massenstroms in Wirbelschichten sind mehrere Verfahren möglich. Die Integration mechanischer Komponenten zur Förderung des Massenstroms erlaubt die Erstellung einer volumenabhängigen Kennlinie. Dies lässt sich bei Einsatz einer Förderschnecke beispielsweise über die Drehzahl realisieren. Eine weitere Möglichkeit stellt die kontinuierliche Messung, beispielsweise durch Mikrowellen, dar. Eine Messung würde in einer Fallleitung platziert und durch die Dichteänderung der Partikel ein kontinuierliches Signal liefern. Eine Kalibrierung muss allerdings unter Betriebsbedingungen erfolgen, was bei den hohen Temperaturen des CaL-Verfahrens Probleme mit sich führt. Weiter werden Mikrowellen von Metallen reflektiert, was neue Lösungen bei der Integration der Sensorik, beispielsweise durch Keramikeinschübe in den Reaktorwänden, notwendig macht.

Ferner ist auch das Ausschleusen des gesamten Materialstroms möglich. Während eines festgelegten Zeitraums werden alle Partikel aufgefangen und verwogen. Die üblicherweise vorherrschenden hohen Temperaturen machen auch hier eine aufwendige Technik und hohe Sicherheitsstandards notwendig. Eine weitere Möglichkeit stellt das abrupte Versperren des Durchgangs des Sorbens dar. Die Messung der sich bildenden Feststoffsäule mittels Differenzdrucktransmittern lässt dann per Gleichung (2.33) Rückschlüsse auf die Masse zu. Möglich wäre auch die visuelle Bestimmung der Höhe durch Einbau von hitzebeständigem Quarzglas im Fallrohr. Bei den beiden letztgenannten Verfahren ist darauf zu achten, dass Auswirkungen auf den Prozess bestehen, da während des Messzeitraums kein Material in die Reaktoren zurückgeführt wird. Die Messdauer darf deshalb nur relativ kurz sein. Dies macht die Messung selbst relativ ungenau.

Die Abwägung der Vor- und Nachteile der verschiedenen Verfahren führten zur Wahl einer gekühlten Hochtemperaturförderschnecke. Vorteil ist neben der relativ genauen Massenstrombestimmung über die Drehzahl auch die gute Regelbarkeit und damit die Einstellung unterschiedlicher Betriebsbedingungen. Nachteilig sind die hohen Kosten und die ungewollte Kühlung des Prozesses. In kommerziellen Anlagen ist deshalb eine kostengünstigere Messvariante ohne Kühlung vorzuziehen.

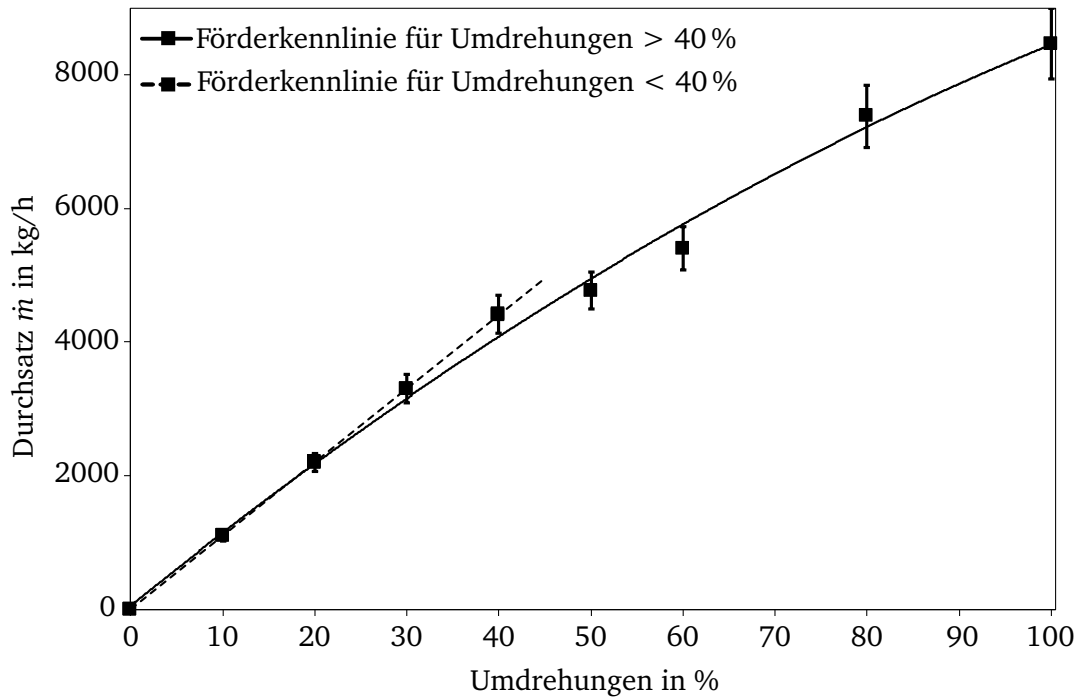
Die verwendete Schnecke besteht aus hitzebeständigem Hochtemperaturstahl und besitzt eine Wendel mit ca. 2,5 m Länge. Die Kühlung der Schneckenwendel und des Außenmantels erfolgt mit Thermalöl. Zur Kalibrierung wird darauf geachtet, dass sie bei realistischen Bedingungen durchgeführt wird. Dazu wird die Förderschnecke bestimmungsgemäß eingebaut und

die Fluidisierungen in der darüberliegenden Umlaufschleuse aktiviert. Der Kalkstein wird per Schneckendosierer in die Fallleitung über der Schleuse eingebracht. Per Druckmessung der fluidisierten Säule in der Leitung kann kontrolliert werden, dass immer genug Material nachrutscht. Um die geförderte Menge wiegen zu können, wird der Reaktorboden des Kalzinators demon- tiert und der Kalkstein in 220l-Fässer aufgefangen. Diese werden schließlich per Hubwaagen auf eine Bodenwaage gefahren und gewogen.

In Abbildung 3.4 ist die ermittelte Förderkennlinie der Hochtemperaturschnecke für frischen Kalkstein dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Kennlinie bei größeren Drehzahlen nicht li- near verläuft, sondern leicht abflacht. Dies ist wahrscheinlich durch einen größer werdenden Hohlraumanteil des geförderten Materials bei großen Drehzahlen in der Schnecke bedingt. Bei niedrigeren Drehzahlen ist die Kennlinie nahezu linear. Da der erwartbare Umlauf der 1 MW<sub>th</sub>- Versuche zwischen 2000 und 3000 kg/h liegt, wird die lineare Kennlinie für die Auswertung herangezogen.

Zur Bestimmung des Umlaufmassenstrom während der Versuche wird der berechnete Wert noch zusätzlich mit dem Quotienten der Schüttdichten multipliziert. Bei Drehzahlen  $U_{Schnecke}$  bis 40 % wurde folgende Regressionsgerade für die Bestimmung des Massenstroms aus der Kennli- nie der Schnecke  $\dot{m}_{KS}$  ermittelt:

$$\dot{m}_{KS} = 110,1 \frac{\rho_{Probe}}{\rho_{Kalkstein}} U_{Schnecke} \quad (3.1)$$



**Abbildung 3.4.:** Förderkennlinie der Hochtemperaturschnecke für frischen Kalkstein



---

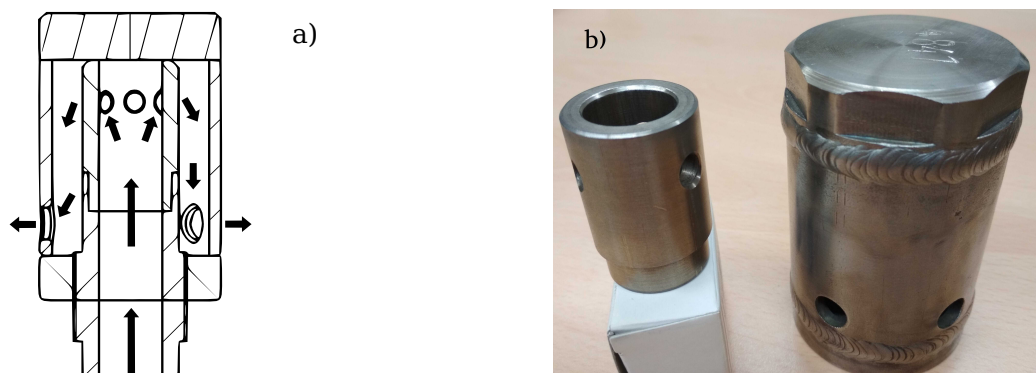
### 3.3 Auslegung eines Düsenbodens für den Kalzinator

---

Wie unter Abschnitt (3.2.1) beschrieben wurde das mechanisch verdichtende Frischluftgebläse des Kalzinators gegen einen Radialventilator getauscht. Der maximale Förderdruck des Gebläses liegt bauartbedingt bei ca. 300 mbar. Der Düsenboden im Kalzinator wurde für das mechanisch verdichtende Gebläse ausgelegt. Unter Nutzung des alten Düsenbodens beträgt der Druckverlust bei einem Volumenstrom von  $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  bereits deutlich über 200 mbar. Bei Berücksichtigung des Druckverlustes der Zuleitung liegt keine Reserve für höhere Durchsätze mehr vor. Weiter führt die interne Rezirkulation zu deutlich höheren Vorwärmtemperaturen und damit auch zu größeren Volumenströmen im Betrieb. Der Düsenboden des Kalzinators wurde aus diesem Grund komplett neu ausgelegt und gebaut. Folgende Vorgaben waren einzuhalten:

- Hohe Temperaturbeständigkeit von über  $900^\circ\text{C}$ .
- Beständigkeit gegenüber Verzunderung und dem Einfluss korrosiver Gase.
- Genügend Druckverlust einen Rückbrand im Oxy-gefeuerten Betrieb jederzeit ausschließen zu können.
- Ein Druckverlust  $\Delta p < 150 \text{ mbar}$  bei  $750 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Bei größeren Wirbelschichtanlagen ist die Verwendung von Glockenböden vorteilhaft. Sie sind bei Schäden oder bei geänderten Anforderungen unterschiedlicher Prozesse schnell auswechselbar. Die Druckverluste der einzelnen Komponenten lassen sich je nach Lochdurchmesser, Ringspaltgröße und Umlenkungsgeometrie addieren und so den gewünschten Prozessbedingungen anpassen. Die bisher vorhandene Konstruktion war ebenfalls als Glockenboden konzipiert. In Abbildung 3.5a ist der prinzipielle Aufbau einer Düsenglocke dargestellt. Das Fluid strömt über einen Verteiler in das Düsenrohr, wird durch einen Düseneinsatz in einen Ringspalt zwischen Düsenrohr und Krone umgelenkt und gelangt durch Löcher in der Düsenkrone in den Reaktor. Der Austausch der vorhandenen Krone mit einer größeren Konstruktion war naheliegend. Sowohl der Ringspalt als auch die Umlenkungsgeometrie lassen sich dann so weit vergrößern, dass



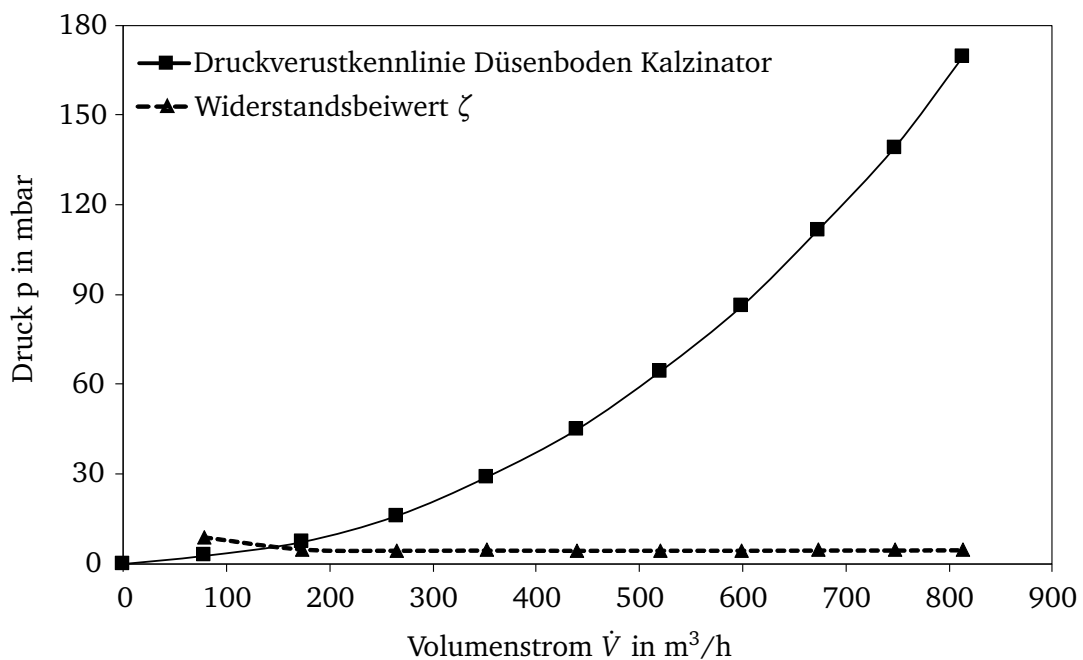
**Abbildung 3.5.:** a) Schema einer montierten Düsenglocke und b) Düseneinsatz (links) und Düsenkrone (rechts)



der Druckverlust genügend abgesenkt worden wäre. Die Platzverhältnisse im Kalzinatorboden sind aufgrund des konisch zulaufenden Reaktorbodens jedoch begrenzt. Ein größerer Radius der Düsenkronen hätte zu Wechselwirkungen in Form von eingebrannten Löchern in anderen Kronen sowie der Mauerung geführt.

Die Anströmröhre, die Düseneinsätze und die Kronen mussten deshalb neu ausgelegt werden. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Summe aller Druckverluste möglichst minimal sind. Die Berechnung der Strömungsverluste an Umlenkungen, abrupten Querschnittsverengungen und durchströmten Rohren wurde mit Hilfe von einschlägig bekannter Fachliteratur durchgeführt. Weiter wurden die Kanten aller Umlenkungen entgratet und die Einläufe von der Luftverteilerbox in die einzelnen Düsen begradigt. Die Geometrie wurde so verändert, dass der Querschnitt des Lufteintrages um ca. 46 % angehoben wurde. In Abbildung 3.5b ist eine gefertigte Düsenkrone und ein Düseneinsatz abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sowohl die Düsenkrone als auch der Einsatz modular aufgebaut sind und die Düsenkrone auf dem Anströmrrohr aufgeschraubt wird. Dadurch können die Teile sehr schnell demontiert bzw. ausgetauscht werden. Dies ist in einer Versuchsanlage, in der unterschiedliche Verfahren untersucht werden, sehr wichtig.

Die Neukonstruktion wurde vor den Versuchskampagnen in Betrieb genommen und auf ihre Eignung getestet. Zunächst wurde bei der Inbetriebnahme eine Kennlinie mit Luft erstellt. In Abbildung 3.6 ist die ermittelte Kennlinie des neuen Düsenbodens im Kalzinator dargestellt.



**Abbildung 3.6.:** Druckverlustkennlinie und Widerstandsbeiwert  $\zeta$  für den Düsenboden im Kalzinator

Diese lässt sich über die Gleichung (3.2) beschreiben:

$$\Delta p = \zeta \frac{\rho_{Fluid}}{2} u_{Fluid}^2 \quad (3.2)$$

---

Der Widerstandsbeiwert  $\zeta$  kann aus den Messergebnissen berechnet werden und ist ebenfalls in Abbildung 3.6 aufgetragen. Dieser kann ab Volumenströmen größer  $250 \text{ m}^3/\text{h}$  mit einem Wert von konstant 4,5 angenommen werden. Der im Betrieb erwartbare Druckverlust  $\Delta p$  lässt sich durch Einsetzen der Gasdichte des Fluids und der Vorwärmtemperatur nun annähernd bestimmen. Bei  $400^\circ\text{C}$ ,  $700 \text{ m}^3/\text{h}$ , einer Gaszusammensetzung von ca. 45 vol.%  $\text{O}_2$ , 30 vol.%  $\text{CO}_2$  und 15 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man einen Wert von unter 100 mbar. Der Druckverlust über den Düsenboden konnte durch die Neuauslegung deutlich reduziert werden.

---

### 3.4 Charakterisierung des Sorbens

---

Beim CaL-Verfahren wird Kalkstein als Sorbens eingesetzt. Dieser ist weltweit in großen Mengen verfügbar und kann im Tagebau leicht abgebaut werden. Üblicherweise wird dieser direkt am Abbauort mechanisch zerkleinert und in unterschiedliche Fraktionen abgesiebt. Da er ein Naturprodukt ist, sind die Zusammensetzung, die Porosität und andere Eigenschaften nicht konstant. Besonders geeignet für das CaL-Verfahren sind Kalksteinsorten mit großer Porosität bzw. Oberfläche und gleichzeitig hoher Härte. Ziel der Untersuchungen im  $1 \text{ MW}_{\text{th}}$ -Maßstab war es, zwei unterschiedliche Kalksteinsorten in Langzeitversuchen unter realistischen Bedingungen zu testen.

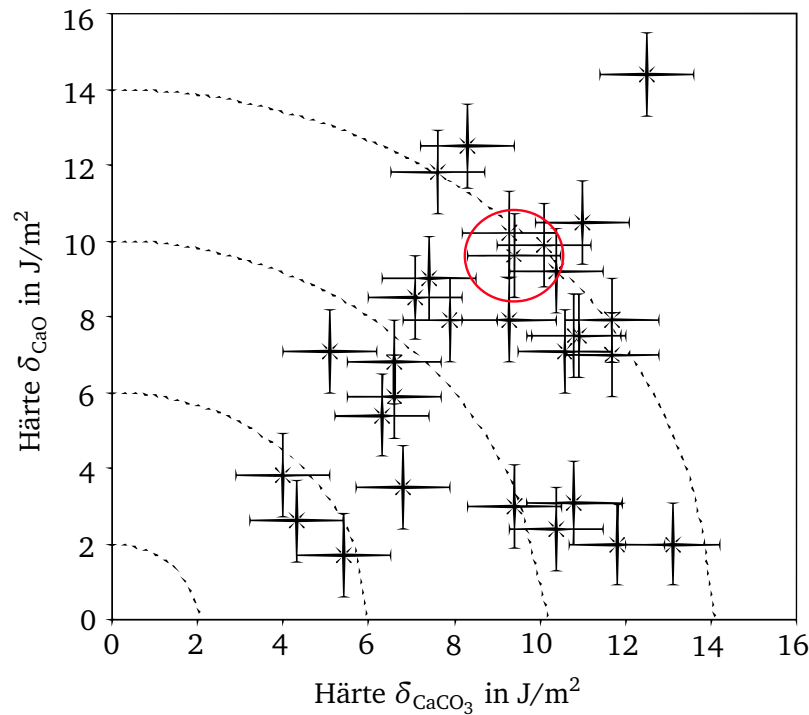
Im folgenden Abschnitt wird erläutert, wie unterschiedliche Kalksteinsorten in einer beheizten Laborwirbelschicht auf ihre Zyklenfestigkeit und Abrieb untersucht werden. Den Untersuchungen voraus ging eine Betrachtung verschiedener Kalksteinsorten auf ihre Härte, sowohl als Oxid als auch als Karbonat. Ferner werden geeignete Korngrößenverteilungen diskutiert. Ergebnis der Härteuntersuchungen war ein Referenzkalkstein für die CaL-Versuche. Dieser Referenzkalkstein wurde hinsichtlich Reaktivität in der Laborwirbelschicht mit alternativen Sorbentien verglichen. Ergebnis dieser Untersuchungen war eine zweite Kalksteinsorte für die Langzeitversuche

---

#### 3.4.1 Mechanische Bewertung geeigneter Kalksteinsorten

---

Partner der CaL-Versuche ist die Rheinkalk GmbH, die über ihre Muttergesellschaft der Lhoist-Gruppe Zugriff auf das weltweit größte Sortiment an Kalk- und Dolomiterzeugnissen hat. Die untersuchten Kalksteinsorten wurden für die CaL-Versuche zur Verfügung gestellt. Das Sorbens unterliegt im CaL-Prozess unterschiedlichen mechanischen und thermischen Beanspruchungen, die zu Abrieb und Versinterung führen. Dies führt tendenziell zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu kleineren Fraktionen. Aufgrund der hohen Fluidisierungsgeschwindigkeiten in zirkulierenden Wirbelschichten ist der Partikelabrieb durch Stöße der größte Einflussfaktor auf den Abrieb. Deshalb hat Lhoist ein Verfahren entwickelt, um die Härte  $\delta$  des Sorbens zu messen [94]. Mechanisch betrachtet sind alle Kalksteinsorten, die eine Festigkeit größer  $5 \text{ J/m}^2$  aufweisen, für zirkulierende Wirbelschichten geeignet. In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse einer Festigkeitsuntersuchung von 30 unterschiedlicher Kalksteinsorten von Rheinkalk bzw. Lhoist dargestellt. Man kann erkennen, dass die Festigkeit von 70 % der untersuchten



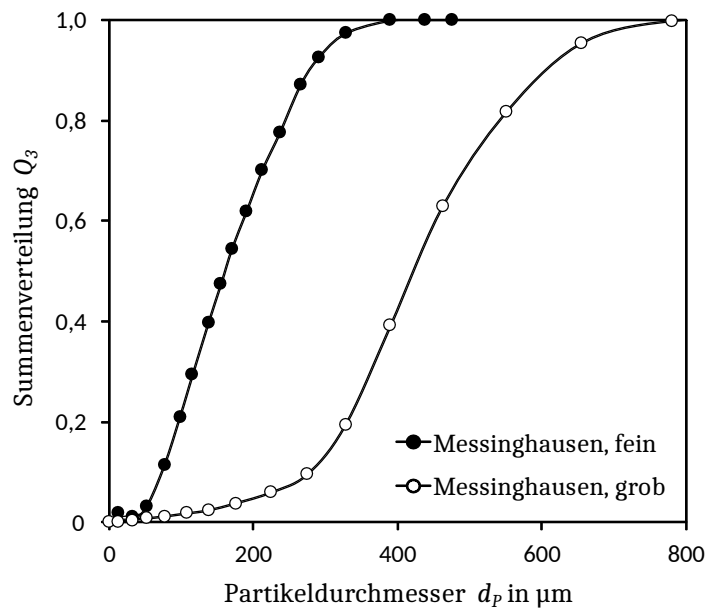
**Abbildung 3.7.:** Abriebfestigkeit unterschiedlicher Kalksteinsorten als Oxid und Karbonat [94]

Sorten gut bis sehr gut für das CaL-Verfahren geeignet ist. Sowohl das Karbonat als auch das Oxid dieser Kalksteinsorten weisen eine genügend hohe Festigkeit auf. Für die ersten Versuche in der Versuchsanlage wurde ein deutscher Kalkstein aus Messinghausen ausgewählt. Dieser ist in der Abbildung 3.7 mit einem Kreis gekennzeichnet. Eine zweite Kalksteinsorte wird anhand von Vergleichsuntersuchungen der Reaktivität in einer Laborwirbelschicht

Der Kalkstein aus Messinghausen weist nicht nur die notwendige Festigkeit auf, sondern ist standardmäßig bereits in zwei potentiell geeigneten Körnungen verfügbar. Die meisten kommerziell verfügbaren Kalksteinsorten weisen eine zu grobe Körnung auf. Dies macht eine mechanische Nachbearbeitung oder ein Sieben vor Nutzung in der Versuchsanlage notwendig. Weiter ist die Logistik aufgrund der geografischen Nähe relativ einfach. In Abbildung 3.8 ist die Verteilungssumme der möglichen Sorten aus Messinghausen abgebildet. Die feine Fraktion besitzt einen mittleren Durchmesser  $\bar{d}$  von ca.  $180\ \mu\text{m}$ , die grobe Fraktion weist im Vergleich dazu ca.  $470\ \mu\text{m}$  im Mittel auf. Wie bereits in Kapitel (3.2.4) erläutert, werden beide Reaktoren mit unterschiedlichen mittleren Fluidisierungsgeschwindigkeiten betrieben. Maßgebend für die Wahl der Fraktion ist der Karbonator, da dieser mit  $u_F \approx 2,5 - 3\ \text{m/s}$  deutlich langsamer als der Kalzinator fluidisiert wird.

Nach Gleichung (2.35) und (2.36) lässt sich die Austragsgeschwindigkeit des mittleren Partikeldurchmessers abschätzen. Da die Berechnung mit großen Unsicherheiten behaftet ist, ist die Betrachtung bei Luft mit  $650\ ^\circ\text{C}$  für den Karbonator zulässig. Es ergibt sich

- $u_{A,fein} \approx 0,5\ \text{m/s}$  für die feine und
- $u_{A,grob} \approx 1,5\ \text{m/s}$  für die grobe Fraktion.



**Abbildung 3.8.:** Partikelgrößenverteilung der Kalksteinsorten aus Messinghausen

Dies bedeutet, dass die Partikel der groben Fraktion mit mindestens 1,5 m/s fluidisiert werden müssen, um ausgetragen zu werden. Da die Partikelgrößenverteilung jedoch nur einen Mittelwert darstellt, müssen auch gröbere Partikel einer Fraktion betrachtet werden. So beträgt die notwendige Fluidisierungsgeschwindigkeit für Partikel mit 700  $\mu\text{m}$  bereits 2,2 m/s. Bei Berücksichtigung von Unsicherheiten ist ein sicherer Austrag größerer Partikel im Karbonator also nicht mehr sicher gewährleistet.

Da eine Akkumulation größerer Partikel nicht erwünscht ist, kommen Kalksteinsorten mit mehreren %-Anteilen über 500-600  $\mu\text{m}$  nicht in Betracht. Aus diesem Grund wird für die ersten Versuche die Kalksteinsorte *Messinghausen, 100-300  $\mu\text{m}$* , kurz *MHF*, als Referenzkalkstein verwendet. Ein alternativer Kalkstein wird mit Hilfe von Tests in einer beheizten Laborwirbelschicht bestimmt.

### 3.4.2 Kalksteinuntersuchungen an einer beheizten Laborwirbelschicht

Da die Reaktivität unterschiedlicher Kalksteinsorten voneinander abweichen kann, werden Untersuchungen in einer beheizten Laborwirbelschicht durchgeführt. Ziel dieser Reaktivitätstests ist die Identifikation einer zweiten geeigneten Kalksteinsorte für die Untersuchungen in der CaL-Anlage. Hierzu wurde ein bestehender Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab von Grund auf neu designt und aufgebaut. Ferner werden die gewonnenen Erfahrungen nach Abschluss der CaL-Versuche in der Großanlage genutzt, um die Ergebnisse aus der TGA zu validieren.

In Abbildung A.4 im Anhang ist der Aufbau des neu konstruierten Laborwirbelschichtreaktors dargestellt. Weiter ist dort auch das R & I-Schemata einzusehen A.3. Anders als in der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage besteht die Laborwirbelschicht aus nur einem Reaktor. Die Karbonisierung und Kalzinierung erfolgt nacheinander und nicht kontinuierlich. Zu Beginn wird der Reaktor mit

---

dem zu untersuchenden Material befüllt und über einen Düsenboden angeströmt. Danach folgen unterschiedliche vordefinierte Heiz- und Kühlphasen bzw. Karbonisierungs- und Kalzinierungsphasen. Je nach Versuchsphase werden unterschiedliche Gaszusammensetzungen für die Fluidisierung eingesetzt. Diese Betriebsart wird als Batch-Betrieb bezeichnet. Der Aufbau lässt sich deshalb auch als Batch-Reaktor bezeichnen. Die sich im Reaktor bildende stationäre Wirbelschicht sorgt für eine ähnlich gute Durchmischung wie in der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage.

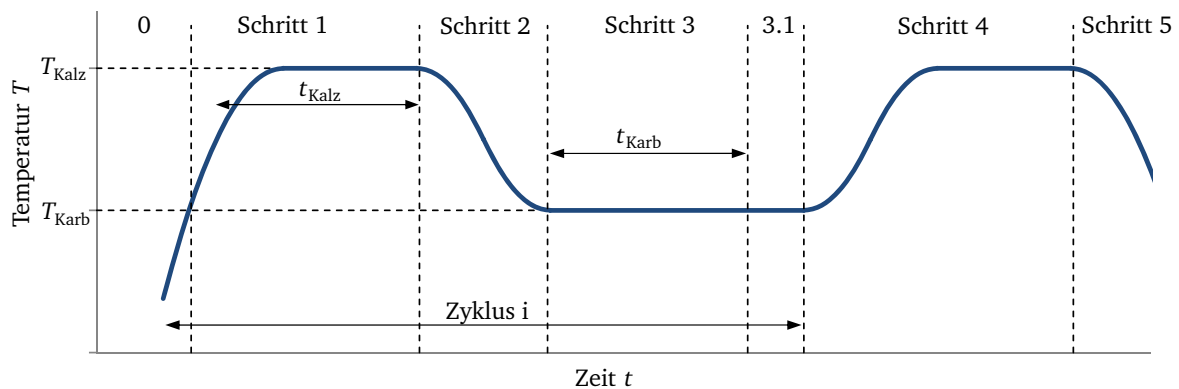
Die zur Fluidisierung eingesetzten Gase werden Flaschenbündeln entnommen und in einer Gasregelstrecke per Massendurchflussregler (engl. Mass flow controller; kurz MFC) dosiert. Es stehen CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Druckluft zur Verfügung. Die Option für weitere Gasregelstrecken ist vorhanden. Alle Leitungen sind durch ein Magnetventil absperrbar. Aus Sicherheitsgründen ist das Ventil des N<sub>2</sub>, im Gegensatz zu allen anderen Regelstrecken, stromlos geöffnet. Alle Gase werden in der Vormischstrecke zusammengeführt und in der Vorheizstrecke elektrisch erwärmt bevor sie in den Reaktor geführt werden. Vor der Heizstrecke kann optional Wasserdampf zugegeben werden. Dieser wird durch eine Schlauchpumpe gespeist. Die maximal mögliche Temperatur der Heizelemente beträgt ca. 800 °C. Die maximal erreichbare Fluidtemperatur vor Reaktoreintritt beträgt ca. 500 °C.

Der Reaktor selbst ist mit Hochtemperaturwellschläuchen von der Zu- und Abfuhr des Fluids entkoppelt und auf Wägezellen montiert. Er besteht aus einem hochtemperaturbeständigen Rohr mit einem Innendurchmesser von 53 mm und wird separat durch Strahlungsheizelemente beheizt. Über die Reaktorhöhe verteilt befinden sich mehrere Temperatur- und Differenzdrucktransmitter. Bevor die Fluidisierungsgase den Reaktor verlassen, findet eine Aufweitung auf 105 mm statt. Damit werden durch Reduzierung der Leerrohrgeschwindigkeit auch feine Partikel im Wirbelbett zurückgehalten. Vor der Abkühlstrecke und Ableitung in die Umgebung folgt die Entnahme für die Gasanalyse.

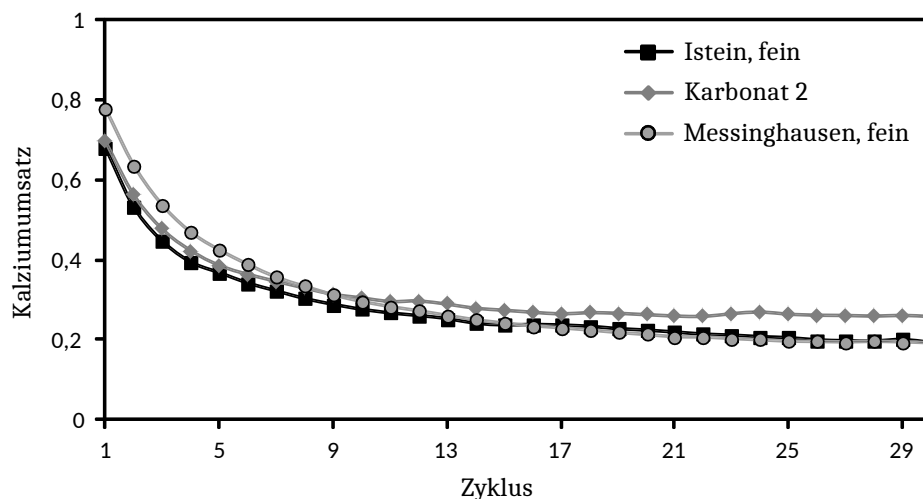
Der Reaktor wird über ein Automatisierungssystem SIMATIC S7-300 der Firma Siemens gesteuert. Die Leittechnik selbst wurde mit der Software TIA-Portal V13 programmiert.

Da die Wirbelschicht nur aus einem Reaktionsreaktor besteht, findet die Kalzinierung und die Karbonisierung des Sorbens im Wechsel statt. Dazwischen befinden sich die Übergangsphasen in denen geheizt bzw. abgekühlt wird. In Abbildung 3.9 ist der Testablauf für die Untersuchung der unterschiedlichen Kalksteinsorten im Batch-Reaktor dargestellt. Da für den Referenzkalkstein MHF bereits gute Erfahrungen bezüglich seiner Eignung für das CaL-Verfahren vorliegen, ist die Einhaltung der genauen Zeiten eines jeden Zyklus im Vergleich zur 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage nicht notwendig. Wichtig ist, dass der Versuchsablauf für jeden untersuchten Kalkstein im Batch-Reaktor gleich ist. Die Versuchsdurchführung geschieht automatisch nach einem fest programmierten Schema.

Nach der Initialisierung (Schritt 0) wird zunächst mit der Kalzinierung (Schritt 1) begonnen. Dieser Schritt beinhaltet bereits die Aufheizphase, da die Kalzinierung bereits während des Heizens beginnt. Nach der Kalzinierung erfolgt mit Schritt 2 die Abkühlphase auf Karbonisierungstemperatur und in Schritt 3 die Karbonisierung selbst. In Schritt 3.1 wird der Reaktor für 4 Minuten mit Stickstoff durchspült, um die gemessenen CO<sub>2</sub>-Anteile von Karbonisierung



**Abbildung 3.9.:** Testablauf für die Untersuchung der Zyklenfestigkeit von Kalkstein in einer Laborwirbelschicht [109]



**Abbildung 3.10.:** Zyklenfestigkeit der Kalksteine MHF, ISF und Karbonat 2

und Kalzinierung besser voneinander trennen zu können. Die Schritte 1 bis 3.1 wiederholen sich entsprechend der voreingestellten Anzahl an Zyklen. Den Abschluss bildet die Endkalzinierung in Schritt 4, die analog zur Erstkalzinierung ebenfalls vollständig ist und daher unter vordefinierten Bedingungen stattfindet. Durch die Endkalzinierung entsteht reines  $\text{CaO}$ , sodass die anschließende Ermittlung des Abriebs auf  $\text{CaO}$ -Basis ermöglicht wird. Schritt 5 beendet schließlich den Automatikbetrieb und schaltet unter anderem sämtliche Heizungen ab.

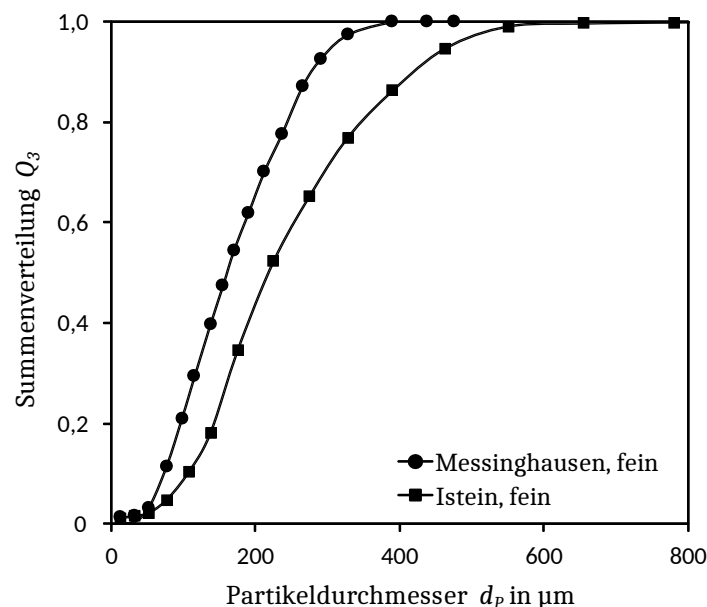
In der Laborwirbelschicht wurden nach oben definiertem Schema neun verschiedene Kalksteinsorten auf ihre  $\text{CO}_2$ -Einbindung untersucht. Der Kalksteinumsatz und die Deaktivierung der unterschiedlichen Sorten ist teilweise sehr unterschiedlich. Einige synthetische Sorten zeigen eine sehr gute Einbindung. In Abbildung 3.10 sind die Ergebnisse von MHF, Istein fein und einem synthetischen Kalkstein dargestellt. Istein fein wird im Folgenden mit ISF abgekürzt. Der synthetische Kalkstein trägt die Bezeichnung Karbonat #2. Es ist zu erkennen, dass das Deaktivierungsverhalten der drei Kalksteinsorten mit steigender Zykluszahl sehr ähnlich ist.

Messinghausen fein, besitzt mit ca. 78 % im ersten Zyklus einen etwas größeren Umsatz als Karbonat #2 und Istein fein. Durch die schnellere Deaktivierung von MHF verlaufen die Kurven bei größeren Zyklenzahlen annähernd gleich. Die Restkapazität von ca. 25 % bei Karbonat #2 ist etwas höher als von ISF und MHF.

Bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Kalksteine fällt auf, dass Karbonat #2 deutlich gröber ist als ISF und MHF. Durch die deutlich porösere Struktur von Karbonat #2 ist die Dichte des Kalksteins jedoch ebenfalls geringer, was dafür sorgt, dass sich bei der Klassifizierung nach Geldart ebenfalls Klasse B ergibt. Ein Austrag ist also gewährleistet. Untersuchungen des Abriebs mit Hilfe einer Strahlschale ergeben allerdings, dass der synthetische Kalkstein Karbonat #2 sehr weich ist und demnach für einen Einsatz in der Versuchsanlage nicht geeignet ist. Weiter besitzen viele natürliche Kalksteinsorten, eine für das CaL-Verfahren ungünstige Partikelgrößenverteilung.

Es wird deshalb die Kalksteinsorte ISF ausgewählt. Diese Sorte ist in größeren Mengen verfügbar, zeigt eine ähnliche Aktivität wie MHF und ist bei Abriebsversuchen mit der Strahlschale nicht auffällig weich. Die Partikelgrößenverteilung von ISF ist in Abbildung 3.11 im Vergleich zu den Kalksteinsorten aus Messinghausen dargestellt. Die Bezeichnungen von Rheinkalk lautet offiziell Istein 90 bis 200  $\mu\text{m}$ . Die Körngrößenverteilung ist, anders als die Bezeichnung vermuten lässt, deutlich gröber verteilt. ISF ist mit einem mittleren Durchmesser  $\bar{d}_{ISF}$  von 220  $\mu\text{m}$  leicht gröber als MHF mit ca. 180  $\mu\text{m}$ . ISF ist damit ebenfalls sehr gut für die 1 MW<sub>th</sub>-CaL-Versuche geeignet.

Die chemische Zusammensetzung der ausgewählten Kalksteinsorten aus Istein und Messinghausen ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Analysewerte stammen von der Firma Rheinkalk [95, 96].



**Abbildung 3.11.:** Partikelgrößenverteilung der ausgewählten Kalksteinsorten Istein und Messinghausen fein

Beide Kalksteinsorten bestehen fast ausschließlich aus  $\text{CaCO}_3$ . Bei der Probenanalyse aus den CaL-Versuchen sind die unterschiedlichen Gehalte der Reststoffe dennoch zu berücksichtigen.

**Tabelle 3.1.:** Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Kalksteinsorten in mass.-%

	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Andere
MHF 100-300 $\mu\text{m}$	98,2	1,2	0,4	<0,1	<0,1	0,1	<0,2
ISF 90-200 $\mu\text{m}$	97	1	1	<0,1	0,3	0,4	<0,1

### 3.5 Auswahl geeigneter Brennstoffe

Die Regenerationsreaktion des  $\text{CaCO}_3$  im Kalzinator zu  $\text{CaO}$  verläuft endotherm. Die benötigte Energie wird im klassischen CaL-Prozess durch Verbrennung eines geeigneten Brennstoffs mit Sauerstoff geliefert. In ersten kommerziellen Anwendungen wird durch die geringen Kosten und die gute Verfügbarkeit höchstwahrscheinlich Kohle eingesetzt werden. Aus diesem Grund werden in den Langzeitversuchen sowohl Braunkohle als auch Steinkohle getestet.

Die Beschaffung der Kohle stellt für eine Versuchsanlage im 1 MW<sub>th</sub>-Maßstab eine besondere Herausforderung dar. Einerseits ist der Verbrauch von mehreren 100 kg Kohle pro Stunde für den Kalzinator und die Brennkammer zu groß für lokale Händler. Andererseits befindet sich die benötigte Menge von 60 bis 100 t Kohle weit unter dem Bedarf von Großabnehmern aus der Energie, Stahl- oder Zementindustrie. Weiter stellt die Versuchsanlage sowohl in der Größe der Körnung, möglichst unter 1,2 cm Durchmesser als auch in der Beschaffenheit keiner signifikanten Oberflächenfeuchte, höhere Anforderungen an die Kohle als Großverbraucher.

Bei vergangenen Versuchen wurde die eingesetzte Steinkohle am Großkraftwerk Mannheim mit Hilfe einer vom EST konstruierten Siebmaschine in Big-Bags abgesiebt und per LKW angeliefert. Der Arbeitsaufwand ist für die benötigten Mengen pro Versuchskampagne aber nicht zu rechtfertigen. Aus diesem Grund wurde ein Dienstleister aus dem Ruhrgebiet mit dem Absieben und dem Versand von kommerzieller Kraftwerkskohle beauftragt.

Bei der Wahl der Braunkohle kommen logistische und sicherheitstechnische Herausforderungen hinzu. Gebrochene Rohbraunkohle kann in der Versuchsanlage ohne Nachbearbeitung nicht dosiert werden. Ferner ist die Brennkammer für Rohbraunkohle aufgrund des hohen Wasseranteils nicht geeignet. Verarbeitete Braunkohle hingegen ist, aufgrund der Fähigkeit sich an Luft selbst zu entzünden, sicherheitstechnisch mit größeren Anstrengungen verbunden. Wie in Abschnitt (3.2) bereits beschrieben, fiel die Wahl auf die Erweiterung der Versuchsanlage durch ein Brennstoffsilos, um verarbeitete Braunkohle nutzen zu können.

Verarbeitete Braunkohle ist in zwei verschiedenen Körnungen per Silo-Lastkraftwagen lieferbar. Zum einen die relativ grobe Wirbelschichtbraunkohle (LEG) und zum anderen feiner Braunkohlestaub (LEP). Beide Kohlesorten sind mit einem Wasseranteil von maximal 10% bereits vorgetrocknet und mit einem Siebdurchmesser von unter 4 mm für alle Fraktionen für die Versuchsanlage geeignet. Gegen LEG spricht das notwendige Aufmahlen vor der Nutzung in der



**Tabelle 3.2.: Kohleanalyse bezogen auf den unteren Heizwert**

Proximatanalyse		Steinkohle 1	Steinkohle 2	Steinkohle 3	LEP/LEG
C-fix	g/MJ	19,85	16,41	17,65	17,71
Wasser	g/MJ	4,73	3,44	1,90	4,32
Asche	g/MJ	5,87	2,92	2,35	1,66
Flüchtige	g/MJ	10,57	12,63	11,61	19,94
H <sub>u</sub>	MJ/kg	24,32	29,07	29,85	22,92
Ultimatanalyse		Steinkohle 1	Steinkohle 2	Steinkohle 3	LEP/LEG
C	g/MJ	26,15	24,91	24,49	26,13
H	g/MJ	1,50	1,74	1,53	2,08
S	g/MJ	0,26	0,29	0,19	0,14
N	g/MJ	0,64	0,53	0,29	0,30
O	g/MJ	1,96	1,57	2,76	9,00
H <sub>2</sub> O	g/MJ	4,73	2,44	1,90	4,32
Asche	g/MJ	5,87	2,92	2,49	1,66
d <sub>50</sub>	μm	45 / 1500	45 / 500	45	35 / 500

Brennkammer. Dies ist nur mit einer Inertisierung der Mahlanlage möglich. Aufgrund des Aufwandes und der hohen Kosten einer Nachrüstung wird auf den dauerhaften Einsatz von LEG verzichtet.

In Brennkammerversuchen zur Erzeugung eines repräsentativen Rauchgases wurden sowohl LEG als auch LEP auf ihre Eignung getestet. Im Gegensatz zu LEG ist LEP für einen langen Brennkammerbetrieb geeignet. Der Ausbrand bei LEG war zu gering und dementsprechend die CO-Werte deutlich erhöht. Bei LEP hingegen entspricht die Rauchgaszusammensetzung der einer normalen Staubfeuerung. Aus oben genannten Gründen wird für die Versuche mit Braunkohle hauptsächlich LEP verwendet. Um den Einfluss größerer Kohle im Kalzinator testen zu können, wurden zusätzlich einige Tonnen LEG in UCON-Containern bei RWE abgefüllt und nach Darmstadt transportiert.

Die Zusammensetzungen der verwendeten Kohlen sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die Analyseergebnisse der Steinkohlen stammen von einem unternehmenseigenen Labor von RWE. Die Analysen der LEP bzw. LEG sind aus den offiziellen Datenblättern des Herstellers, die RWE-Tochter Rheinbraun [125], und Analyseergebnissen einer Kontrollmessung der Firma Eurofins Scientific entnommen. Die Verwendung unterschiedlicher Steinkohlesorten war notwendig, da eine gleichbleibende Lieferqualität über mehrere Jahre von unserem Lieferanten nicht realisierbar ist. Weiter war es so möglich sowohl den Einfluss der Kohlezusammensetzung als auch der Körnung auf die Aktivität des Absorbens zu untersuchen.

Die verwendete Braunkohle hat einen sehr geringen Schwefelgehalt. Auch die Steinkohlen von Kampagne 1 und 3 sind, wenngleich sie im Vergleich zur Braunkohle deutlich höhere Schwe-

---

felgehalte aufweisen, den schwefelarmen Kohlen zuzuweisen. Ferner führt die Nutzung der größeren Kohle zu größeren Aschepartikeln, die sich tendenziell stärker im umlaufenden Material anreichern können. Weiter hat auch der Aschegehalt Einwirkungen auf die Aktivität des Sorbens. Der Einfluss der drei Parameter Schwefelgehalt, Körnung und Aschegehalt wird im Verlauf der Arbeit näher untersucht.

---

### 3.6 Beschreibung der verwendeten Messtechnik

---

Für die Auswertung der CaL-Versuchsergebnisse ist die Messung aller wichtigen Prozessparameter unerlässlich. Alle Drücke, Temperaturen, Gaszusammensetzungen, Durchflüsse und Gewichte werden kontinuierlich gemessen und im Prozessleitsystem gespeichert. Einige Parameter können jedoch nicht direkt gemessen werden. Beispielsweise werden die austretenden Feststoffströme manuell in Fässern auf einer befahrbaren Bodenwaage gewogen und in einer Massenbilanz eingetragen.

Auch die Zusammensetzung des Sorbens kann nicht kontinuierlich gemessen werden. Hierzu wurden nach den Testkampagnen die interessantesten Punkte identifiziert und auf ihre chemische Zusammensetzung in einem externen Labor analysiert. Zusätzlich wurden auch die Oberfläche und die Aktivität der Partikel analysiert. Dabei wurde die Zusammensetzung durch Röntgenfluoreszenzmessungen (XRF), die Oberfläche mit Hilfe einer Gasadsorptionsmessung (BET-Messung; Benannt nach Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller, die die Theorie 1938 in ihren Grundzügen erstmals publizierten [26]), die flüchtigen Stoffe durch Glühverlust und der CO<sub>2</sub>-Gehalt mit Hilfe von Infrarotmessungen von Rheinkalk bestimmt.

Die installierte Messtechnik der kontinuierlich messenden Systeme wird in den folgenden Abschnitten näher betrachtet. Ferner werden die Messunsicherheiten jedes Messverfahrens genauer betrachtet. Zum Ende wird eine Fehlerabschätzung wichtiger Prozessparameter durchgeführt.

---

#### 3.6.1 Temperatur und Druckmessungen

---

Die Kenntnis der Prozesstemperaturen und der Drücke ist für die Bewertung des CaL-Verfahrens sehr wichtig. Zum einen dienen diese dem Personal direkt als Größe zur Prozesssteuerung, zum anderen wird so auch die Anlagensicherheit gewährleistet. Alle Messwerte werden im vorhandenen Prozessleitsystem verarbeitet und dauerhaft gespeichert.

Den Messungen in den Reaktoren gebührt besondere Aufmerksamkeit. Sie sind daher zahlreich vertreten. So geben die Temperaturen die Reaktionsbedingungen und den Betriebspunkt wieder. Die Druckmessungen ermöglichen die Steuerung des Reaktorinventars und den stabilen Betrieb der Kopplung. Ferner dienen die beschriebenen Parameter der Auswertung und der Evaluation von sich in Entwicklung befindenden Prozessmodellen.

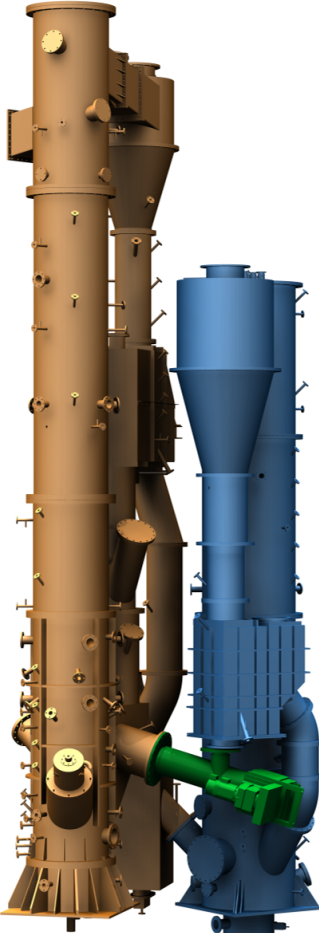
Bei der Neuzustellung der Reaktorkomponenten – siehe Kapitel (3.2.4) – wurden zahlreiche neue Stutzen für neues Messequipment geschaffen. In Abbildung 3.3 sind alle möglichen Druck- und Temperaturmessungen mit den zugehörigen Höhenangaben dargestellt. Zur Veranschauli-

chung ist diesen ein 3D-CAD-Modell der Reaktoren gegenübergestellt. Die Höhe der Platzierung entspricht ungefähr auch der Höhe des Einbauzustandes in der Grafik. Je eine Messung befindet sich im Luftverteilerkasten unter dem Reaktor, kurz Airbox genannt. Insbesondere in der Nähe des Reaktorbodens ermöglicht eine dichte Abfolge der Messstellen eine genaue Überwachung der Reaktion.

Die Messung der Temperaturen erfolgt aufgrund der hohen Temperaturen und einer erwartbaren hohen korrosiven Belastung mit Aufnehmern des Typs N. Der Messbereich liegt bei einem Fehler von maximal 2,5 °C im Temperaturbereich von -200 bis 1200 °C.

Um Probleme durch temporäre Verstopfungen vereinzelter Stutzen und daraus resultierenden ungenauen Differenzdruckmessungen vorzubeugen, wurden alle noch vorhandenen Differenzdruckaufnehmer in den Reaktoren entfernt. Sie wurden durch Aufnehmer, welche die Relativdrücke zur Umgebung messen, ersetzt. Diese messen nach dem Membranverfahren den Relativ-

**Tabelle 3.3.:** Übersicht der Temperatur- und Druckaufnehmer über die Reaktorhöhe, alle Angaben in m über dem Düsenboden/Airbox

Kalzinator		(Höhenangaben in m)	Karbonator	
Temperatur	Druck		Temperatur	Druck
	10,64			
9,73	9,81			
	8,13			
7,04	7,38			
7,04	7,32			
	7,19			
	6,81		8,21	8,1
	5,87		7,75	7,81
	5,73			
	5,5			
3,38	4,29			
3,38	3,39		5,65	4,76
1,87	2,15		2,67	2,12
1,78	1,65		1,68	
1,28	1,14		1,55	1,14
	0,84		0,93	0,94
	0,62			0,62
0,49	0,52			0,44
0,28	0,41		0,29	0,27
0,28	0,1		0,25	0,25
Airbox	Airbox		Airbox	Airbox

---

druck zur Umgebung und ermöglichen nahe atmosphärischen Bedingungen eine hohe Genauigkeit von weniger als 0,5 % maximaler Messabweichung. Ferner sind sie vergleichsweise günstig und im Reaktor weniger störanfällig als Differenzdruckaufnehmer. Der Messbereich erstreckt sich von -400 bis 400 mbar. Bei der Durchflussbestimmung der Venturi- bzw. Blendenmessung werden weiterhin Differenzdruckmesser eingesetzt. Diese besitzen eine Messunsicherheit kleiner 0,1 % des Messbereichs.

Es gilt zu beachten, dass nicht immer alle Messstellen mit Temperaturaufnehmern bestückt sind. Der Mehraufwand und die Kosten rechtfertigen ab einem gewissen Grad der Abdeckung mit Messequipment den potentiellen Erkenntnisgewinn nicht mehr. Ferner kommt es auch durch andere Experimente in den Reaktoren aufgrund mechanischer und thermischer Belastungen manchmal zu Defekten einzelner Messungen. Die funktionierenden Messaufnehmer werden jeweils so verteilt, dass alle wichtigen Messstellen besetzt sind.

Weitere Temperatur- und Druckmessungen befinden sich in den Umlaufschleusen, in den Falleitungen der Reaktoren, in den Leitungen aller Gasströme und an sicherheits- oder prozesstechnisch wichtigen Schnittstellen. Dies sind beispielsweise die Schlauchfilter, die Vorlagenbehälter, die Gebläse und die Wärmeübertrager. Auch die Messstellen für die Durchflussmessungen sind mit Messungen des Absolutdrucks und der Temperatur ausgestattet.

---

### 3.6.2 Durchflussmessungen und Gasanalyse

---

Alle Aus- bzw. Eingangsströme fließen in die Bilanzierung des CaL-Verfahrens ein. Deshalb ist es notwendig, sowohl die Zusammensetzung als auch den Volumenstrom zu kennen. Die Wahl der jeweiligen Messverfahren ist dabei abhängig von den unterschiedlichen Anforderungen. In Tabelle 3.4 werden die eingesetzten Durchflussmessungen der jeweiligen Ströme inklusive der angegebenen Unsicherheit aufgeführt. Die per Fehlerfortpflanzung detaillierte Betrachtung der Unsicherheiten der ermittelten Abscheideparameter werden im folgenden Abschnitt (3.8) durchgeführt.

Werte, die über die gesamte Versuchsdauer nicht geändert werden, beispielsweise Spülungen von Stutzen und Eintragssystemen, werden dezentral über Schwebekörper-Durchflussmesser der Genauigkeitsklasse 2,5 eingestellt. Durch den geringen Durchfluss sind die höheren Messabweichungen von ca. 2,5 - 5 % im eingesetzten Durchflussbereich vertretbar. Diese Daten werden meist nicht im Prozessleitsystem verarbeitet, sondern direkt vor Ort abgelesen und für den jeweiligen Versuch notiert.

Die größeren Durchflüsse werden entweder direkt über Massendurchflussregler für Gase, per Blenden- oder per Venturi-Messstrecken gemessen. Um eine möglichst hohe Genauigkeit zu erreichen, werden an jeder Durchflussmessung ebenfalls der Absolutdruck und die Temperatur bestimmt und die erforderlichen Stoffgrößen in Echtzeit im Prozessleitsystem berechnet. Die Genauigkeit der Blenden ist hierbei sehr groß und kann als kleiner 1 % des Messbereichs angegeben werden.

Bei den durch Venturimessung ermittelten Durchflüssen der gemischten Fluidströme findet eine zusätzliche Messung der Gaszusammensetzung statt. Auch hier werden die Daten in Echtzeit

**Tabelle 3.4.:** Übersicht der eingesetzten Messverfahren zur kontinuierlichen Messung des Durchflusses

	Gasstrom	Verfahren	max. Fehler in %
Karbonator ein	Rauchgas	Ringkammernormblende	< 1
	Luft	Ringkammernormblende	< 1
	CO <sub>2</sub>	D-D/2-Messblende	< 1
	H <sub>2</sub> O	D-D/2-Messblende	< 1
	SO <sub>2</sub>	Massendurchflussregler	< 1,5
Karbonator aus	Rauchgas	Venturi	< 4
Kalzinator ein	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Venturi	< 4
	O <sub>2</sub>	D-D/2-Messblende	< 1
Kalzinator aus	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Venturi	< 4
Brennkammer ein	Luft	Ringkammernormblende	< 1
	Erdgas	Massendurchflussregler	< 1,5
Brennkammer aus	Rauchgas	Venturi	< 4
Umlaufschleuse, Karb	Luft	Ringkammernormblende	< 1
Umlaufschleusen, Kalz	N <sub>2</sub>	D-D/2-Messblende	< 1
Bekohlung	CO <sub>2</sub>	Schwebek.-Durchflussm.	2,5 - 5

verarbeitet und der Durchfluss im Prozessleitsystem bestimmt und abgespeichert. Bedingt durch das Messprinzip der Venturimessung sind die Unsicherheiten größer und liegen bei ca. 4 % des angegebenen Messbereichsendwertes. Durch Schluss der Stickstoffbilanz der Eingangsströme kann der Messwert der Venturimessungen im Nachgang validiert bzw. auf einen kleineren Fehler eingegrenzt werden.

Die Messung der Gaszusammensetzung wird jeweils nach den Zyklonen im Abgastrakt bzw. vor Eintritt der Reaktoren gemessen. Die Entnahme des Messgases erfolgt mit Hilfe von beheizten Sonden und wird per Membranpumpe über ebenfalls beheizte Schläuche zur Gasaufbereitung bzw. den Analysatoren gefördert. In der Gasaufbereitung wird der Wasserdampf auskondensiert und das Gas gefiltert. Nach der Messung wird das Gas an die Umgebung abgegeben.

Die Messung des O<sub>2</sub>-Gehalts erfolgt paramagnetisch durch Analysatoren des Typs *ABB Magnos 206*. Der H<sub>2</sub>-Gehalt im Kalzinator wird durch ein *ABB Caldos 27* mittels Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Die Feuchte bzw. der H<sub>2</sub>O-Gehalt wird mit Hilfe von zwei *Bartec Benke Hygrophil H 4230-10*-Analysatoren ermittelt. Anwendung findet hierbei das Prinzip eines Aspirationspsychrometers nach dem Prallstrahlverfahren. Die Messung der restlichen Gase CO, CO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> erfolgt per nichtdispersiver Infrarotmessung über mehrere *ABB Uras 26*.

Die ABB-Analysatoren werden vor jeder Versuchskampagne kalibriert und regelmäßig kontrolliert. Der Hersteller gibt hierfür eine Genauigkeit kleiner 0,5 % des Messbereichs an. Bartec

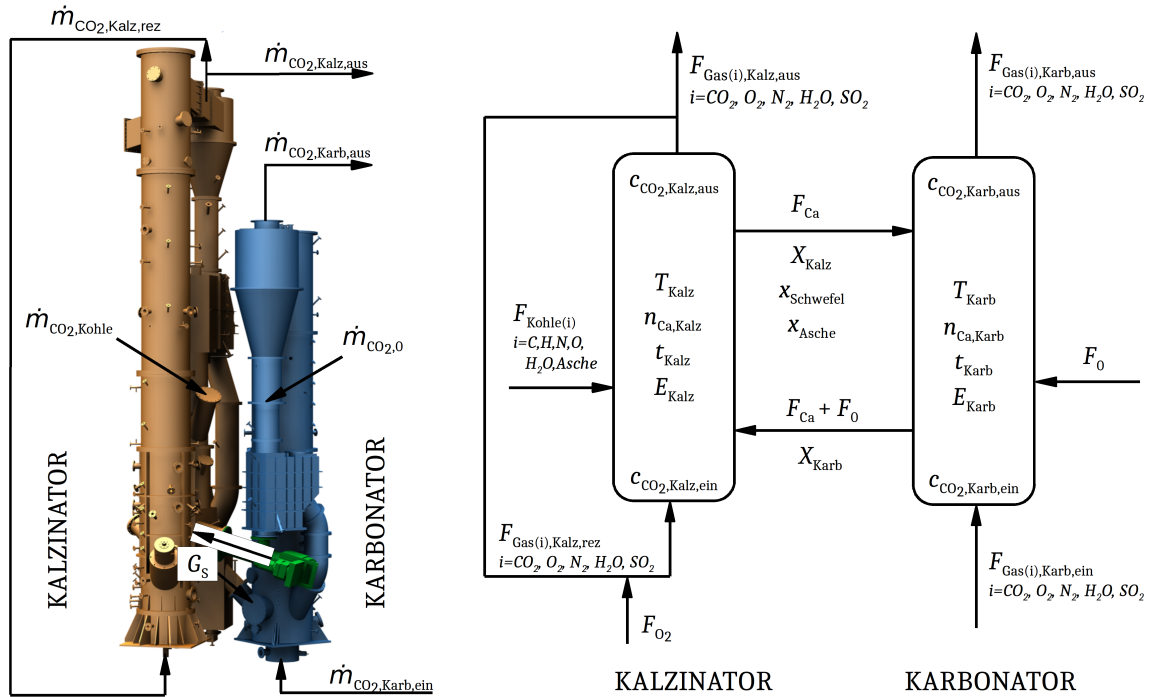
Benke gibt eine Genauigkeit kleiner 0,5 % für die Messung der Temperatur und kleiner 1 % für den Druck an. Der relative Gesamtfehler lässt sich somit auf kleiner 1 % abschätzen. In Tabelle 3.5 sind die eingesetzten Messverfahren der einzelnen Messungen zur kontinuierlichen Gaszusammensetzung inklusive der maximalen relativen Abweichung in %-Punkten aufgeführt.

**Tabelle 3.5.:** Übersicht der eingesetzten Messverfahren zur kontinuierlichen Messung der Gaszusammensetzung

	Gasstrom	Verfahren	Messbereich	Einheit	rel. Fehler in %
Karbonator ein	CO <sub>2</sub>	infrarot	0-100	Vol.-%	< 0,5
	O <sub>2</sub>	paramagnetisch	0-100	Vol.-%	< 0,5
Karbonator aus	CO	infrarot	0-5	Vol.-%	< 0,5
	CO <sub>2</sub>	infrarot	0-30	Vol.-%	< 0,5
	O <sub>2</sub>	paramagnetisch	0-100	Vol.-%	< 0,5
	SO <sub>2</sub>	infrarot	0-4000	ppm	< 0,5
	NO	infrarot	0-1000	ppm	< 0,5
Kalzinator ein	CO <sub>2</sub>	infrarot	0-100	Vol.-%	< 0,5
	O <sub>2</sub>	paramagnetisch	0-100	Vol.-%	< 0,5
Kalzinator aus	CO	infrarot	0-40	Vol.-%	< 0,5
	CO <sub>2</sub>	infrarot	0-100	Vol.-%	< 0,5
	O <sub>2</sub>	paramagnetisch	0-25	Vol.-%	< 0,5
	SO <sub>2</sub>	infrarot	0-5	Vol.-%	< 0,5
	NO	infrarot	0-1000	ppm	< 0,5
	H <sub>2</sub>	paramagnetisch	0-40	Vol.-%	< 0,5
	H <sub>2</sub> O	psychometrisch	2-100	Vol.-%	< 1
	CH <sub>4</sub>	infrarot	0-5	Vol.-%	< 0,5
Brennkammer	CO	infrarot	0-5	Vol.-%	< 0,5
	CO <sub>2</sub>	infrarot	0-100	Vol.-%	< 0,5
	O <sub>2</sub>	paramagnetisch	0-100	Vol.-%	< 0,5
	SO <sub>2</sub>	infrarot	0-5	Vol.-%	< 0,5
	NO	infrarot	0-1010	ppm	< 0,5
	H <sub>2</sub> O	psychometrisch	2-100	Vol.-%	< 1

### 3.7 Bewertungsparameter zum CaL-Verfahren

Um das CaL-Verfahren bewerten zu können, ist die Definition einiger Bewertungsparameter notwendig. In Abbildung 3.12 sind die Reaktoren schematisch dargestellt. Ferner sind die wichtigsten Ströme und Parameter der Versuchsanlage, welche im Folgenden verwendet werden, eingetragen. Die Bedeutung der einzelnen Größen und deren Einheit kann dem Symbolverzeichnis entnommen werden.



**Abbildung 3.12.:** Schematische Darstellung der Reaktoren mit den wichtigsten Parametern und Strömen

Die Abscheiderate oder auch Abscheideeffizienz des  $\text{CO}_2$  für den gesamten CaL-Prozess lässt sich nach Gleichung (3.3) berechnen.

$$E_{CaL} = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{Kalz}, \text{aus}}}{F_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{ein}} + F_{\text{CO}_2, \text{MU}} + F_{\text{CO}_2, \text{Verbr}}} \quad (3.3)$$

$E_{CaL}$  ist als Verhältnis des  $\text{CO}_2$ -Molenstroms am Austritt des Kalzinators und des insgesamt in den Prozess eingeleiteten bzw. produzierten  $\text{CO}_2$  definiert. Bei der Berechnung wird auch das im Kalzinator durch die Erstkalzinierung des Makeup freiwerdende und durch die Verbrennung der Kohle entstehende  $\text{CO}_2$  mit einbezogen.

Entscheidend für das CaL-Verfahren ist die in Gleichung (2.2) dargestellte Hin- und Rückreaktion des  $\text{CO}_2$  mit  $\text{CaO}$ . Die Einbindung erfolgt im Karbonator und die Rückreaktion in Kalzinator. Der entscheidende Parameter für den Vergleich aller  $\text{CO}_2$ -Abscheideverfahren untereinander

stellt die Einbindungs- oder Absorptionseffizienz im Karbonator  $E_{Karb}$  dar. Sie beschreibt den prozentualen Anteil der  $\text{CO}_2$ -Emissionsvermeidung und wird nach Gleichung (3.4) durch den Quotienten des im Karbonator absorbierten  $\text{CO}_2$ -Molenstroms durch das insgesamt in den Karbonator eingeleitete  $\text{CO}_2$ ,  $F_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{ein}}$ , definiert.

$$E_{Karb} = 1 - \frac{F_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{aus}}}{F_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{ein}}} \quad (3.4)$$

Äquivalent zu den Molenströmen  $F$  lassen sich die Effizienzen aus Gleichung (3.3) und (3.4) auch mit den Massenströmen  $\dot{m}$  oder den Volumenströmen  $\dot{V}$  berechnen. Wie in Abschnitt (2.1) beschrieben, liegt die maximal mögliche Einbindungsrate im Karbonator nicht bei 100 %. Sie ist vielmehr durch das chemische Gleichgewicht limitiert. Die minimal mögliche  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Karbonator entspricht der Gleichgewichtskonzentration und hängt von den vorherrschenden Prozessbedingungen im CaL-Prozess ab.

Analog zu  $E_{Karb}$  ist es auch möglich, die Effizienz des Kalzinators  $E_{Kalz}$  zu berechnen. Diese wird mit Hilfe des  $\text{CaCO}_3$ -Gehalts im Sorbens nach dem Karbonator  $X_{Karb}$  und dem Kalzinator  $X_{Kalz}$  definiert.

$$E_{Kalz} = 1 - \frac{X_{Kalz}}{X_{Karb}} \quad (3.5)$$

Eine Kalzinatoreffizienz von 100 % liegt demnach vor, wenn das  $\text{CaCO}_3$  des im Kalzinator eintreffenden Sorbens komplett zu  $\text{CaO}$  umgesetzt wird.  $X_{Kalz}$  ist dann 0.

Ferner existieren zwei weitere CaL-spezifische Parameter, die für die Auswertung unerlässlich sind. Dies ist zum einen die molare Makeup-Rate  $F_0 / F_{Ca}$  und zum anderen die molare Kalzium-Umlauftrate  $F_{Ca} / F_{\text{CO}_2}$ . Die beiden Größen werden mit  $MUR$  bzw.  $UR$  beschrieben und wie folgt definiert:

$$MUR = \frac{F_0}{F_{Ca}} \quad (3.6)$$

$$UR = \frac{F_{Ca}}{F_{\text{CO}_2}} \quad (3.7)$$

$MUR$  beschreibt den zugeführten Makeup-Strom im Verhältnis zum umlaufenden Sorbensstrom zwischen den Reaktoren in  $\% \text{ mol}_{\text{CaO}} / \text{mol}_{\text{CaO}}$ . Ein Wert von 1 % bedeutet, dass für jedes Mol zugeführtes  $\text{CaO}$  ein Molenstrom von 100 Mol  $\text{CaO}$  zwischen den Reaktoren zirkulieren.  $UR$  hingegen beschreibt das Verhältnis des umlaufenden Molenstrom an  $\text{Ca}$  zu den Molenstrom an  $\text{CO}_2$  in den Karbonator. Der Einfluss dieser zwei Parameter wird nach Schluss der Massen- und Energiebilanz detaillierter untersucht werden.



---

### 3.8 Fehlerabschätzung

---

Für die Auswertung der Ergebnisse werden mehrere hunderte Messwerte ermittelt und im Prozessleitsystem gespeichert. Die Abschätzung der Messunsicherheiten erfolgt direkt oder indirekt in Abhängigkeit der Art der Messgrößen. Hier wird zwischen direkten Messgrößen, wie Temperatur und Druck, und indirekten Messgrößen, wie Feuchte oder Durchflüsse unterschieden. Bei direkten Messgrößen kann die Angabe des relativen Fehlers vom Hersteller direkt herangezogen werden, da der Messwert direkt vom Sensor geliefert wird. Bei indirekten Messwerten werden die relativen Fehler aller an deren Bestimmung beteiligten direkten Messwerte herangezogen.

Unter der Annahme, dass bei einer unendlich großen Messreihe alle Werte  $x$  um den wahren Wert schwanken, also normalverteilt sind, lässt sich per gaußscher Fehlerfortpflanzung die Standardabweichung  $\sigma$  des Mittelwertes  $\bar{x}$  abschätzen [133].

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial \bar{x}}{\partial x_j} \right)^2 \sigma_{x_n}^2} \quad (3.8)$$

Hier bedeutet  $\frac{\partial}{\partial x_j}$  die partielle Ableitung nach den Messwerten  $x_j$ . Wenn die Standardabweichung eines Mittelwertes demnach von drei Messgrößen abhängt, wird dreimal nach den jeweiligen Größen abgeleitet und das Ergebnis der Ausdrücke unter der Wurzel aufsummiert. Einige indirekte Werte können auf zwei unterschiedliche Arten bestimmt werden. So lässt sich der Umlauf zwischen den Reaktoren durch die Sorbensaktivität und die Zusammensetzung aber auch durch die Kennlinie der Förderschnecke bestimmen. Auch die Volumenausgangsströme der Reaktoren lassen sich über die Analyse der Sorbenszusammensetzung oder der Elementenbilanz der eingehenden Ströme verifizieren. Bei der Berechnung der Standardabweichung wird jeweils die Berechnungsmethode mit der kleinsten Anzahl erforderlicher Messgrößen verwendet.

Einige wichtige Parameter wie zum Beispiel die Zufuhr des Makeup, der Kohle oder die Spülungen der Brenner werden nicht direkt gespeichert. Diese müssen nachträglich bestimmt oder regelmäßig abgelesen werden. Die abgeführte Masse an Asche und Kalkstein der Reaktoren wird während der Versuche verwogen und nachträglich den jeweiligen Versuchspunkten zugeordnet. Hier erfolgt durch den Schluss der Massenbilanz eine Abschätzung des Fehlers.

In Tabelle 3.6 sind die abgeschätzten Messunsicherheiten aller für das CaL-Verfahren relevanten Größen dargestellt. Im Gegensatz zu früheren Abschätzungen [54] ist der relative Fehler für die Berechnung der CO<sub>2</sub>-Abscheideeffizienz hier geringer. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch Erreichen stabiler Betriebspunktes die Annahme einer korrekten Schließung der Massen- und Energiebilanz nun gerechtfertigt ist.

So ist es beispielsweise möglich mit Hilfe der Sauerstoffbilanzierung im Karbonator die Durchflussmessungen im Betrieb zu verifizieren. Ferner wurde in Aufheizphasen durch Zugabe von CO<sub>2</sub> mit Hilfe von relativ genauen Massenstromreglern die Bilanz ebenfalls geschlossen. Dadurch ist es möglich, mehrere Messverfahren gegeneinander zu verifizieren und den Fehler so

einzuschränken. Weiter sind durch zusätzliche Messungen wie zum Beispiel die Feuchtemessung und die Rezirkulation im Kalzinator zusätzliche Validierungsmöglichkeiten hinzugekommen. Auch die genauere Kennlinienbestimmung der Hochtemperaturförderschnecke macht es möglich, die Effizienz des CaL-Verfahrens mit Hilfe der Probenanalysen im Nachhinein zu überprüfen. Dadurch ist die Annahme gerechtfertigt, dass die gemessenen Werte normalverteilt sind und sich Gleichung (3.8) für die Berechnung des relativen Fehlers anwenden lässt.

Bei der Abschätzung der relativen Unsicherheiten von  $MUR$ ,  $UR$  und  $E_{Kalz}$  ist eine Berechnung nach der gaußschen Fehlerfortpflanzung nicht möglich. Denn eine große Unsicherheit liegt nicht in der Analyse, sondern in der Gewinnung der Proben. So sind die relativen Fehler der Analysengeräte mit XRF- und Infrarotmessung je nach Hersteller mit einem relativen Fehler von 0,005 bis 0,3 % vergleichsweise gering. Für die Abschätzung des Fehlers der Probenauswahl selbst ist eine genauere Untersuchung einer statistisch relevanten Probenanzahl, welche im gleichen Zeitraum gewonnen wurde, notwendig. Dies ist hier nicht möglich.

Um jedoch einen konservative Schätzung der relativen Unsicherheit abgeben zu können, lohnt ein Blick auf die Probenanalysen von stationären Betriebspunkten. Als Beispiel werden die Proben 5.25, 5.27, 5.26 und 5.28 herangezogen. Diese wurden innerhalb eines für das CaL-Verfahren kurzen Zeitraums von einer Stunde entnommen. Es ist zu erkennen, dass die Abweichungen der Werte untereinander vergleichbarer Proben aus den Schleusen 4.1 bzw. 4.4 im Bereich von wenigen %-Punkten liegen. Die relative Unsicherheit der auf den Messergebnissen der Proben basierenden Größen  $MUR$ ,  $UR$  und  $E_{Kalz}$  wird deshalb mit maximal 5 % abgeschätzt.

**Tabelle 3.6.: Abschätzung der relativen Unsicherheit in der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage**

Größe	Verfahren	Einheit	Unsicherheit in %
Temperatur	Thermoelemente	°C	< 1
Druck	kapazitive Membran	mbar	< 1
Kohlezufuhr	Wägezellen	kg/h	< 2
Makeup	Wägezellen	kg/h	< 1
Gaskonzentrationen	Infrarot, Paramagnetisierung, Wärmeleitung	%	< 1
Feuchte	Prallstrahl-Aspirationspsychrometer	%	< 1
CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Luft	D-D/2-Messblende	Nm <sup>3</sup> /h	< 1
SO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Propan	Massendurchflussmesser	Nm <sup>3</sup> /h	< 1,5
Fluidisierung US	Massendurchflussmesser	Nm <sup>3</sup> /h	< 1,5
CO <sub>2</sub> -Bekohlung	Schwebekörper-Durchflussmesser	Nm <sup>3</sup> /h	< 2-5
Abgasströme	Venturi-Durchflussmesser	Nm <sup>3</sup> /h	< 4
$E_{Karb}$	Berechnung aus mehrere Größen	%	< 1,2
$E_{Kalz}$	Berechnung aus mehrere Größen	%	< 5
$MUR$	Berechnung aus mehrere Größen	%	< 5
$MU$	Berechnung aus mehrere Größen	%	< 5

---

## 4 Experimentelle Untersuchungen an der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage

---

In den Jahren von 2015 bis 2017 wurden am Fachgebiet für Energiesysteme und Energietechnik der TU Darmstadt sechs CaL-Langzeitversuche in einer 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage durchgeführt. Ziel war, unter realistischen Oxyfuel-Bedingungen mit Rezirkulation im Kalzinator eine ausreichende Datenbasis für den Scale-up des Prozesses und die Validierung von Prozessmodellen zu generieren. Die ersten vier Versuchsreihen erfolgten bis Ende April 2016. Auf Basis dieser Ergebnisse, den Erfahrungen aus Kaltmodellversuchen und Simulationen wurde die Anlage bis Mitte 2017 umgebaut. Es folgten Ende 2017 zwei weitere Kampagnen. In folgendem Kapitel wird jede Kampagne kurz vorgestellt und die wesentlichen Erkenntnisse beschrieben. Es folgt eine kurze Diskussion der Stabilität einzelner Betriebspunkte und die Identifikation wichtiger Zeiträume für die Auswertung und Diskussion des CaL-Verfahrens.

---

### 4.1 Übersicht über die Versuchskampagnen

---

Während der Versuche wurden unterschiedliche Kohlen, Kalksteinsorten, die Rauchgaszusammensetzung, das Reaktordesign und die Betriebsbedingungen variiert. Abbildung 4.1 gibt eine Übersicht über wichtige Rahmenbedingungen der sechs Versuchskampagnen. Die Betriebsbedingungen werden hauptsächlich durch die Reaktortemperaturen, die Makeup-Dosierate, den Feststoffumlauf und die Fluidisierungsgeschwindigkeiten charakterisiert. In den sechs Versuchskampagnen wurde eine Karbonator-Einbindungsrate größer 90 % und eine GesamtabSORPTIONSrate größer 95 % in einer großen Bandbreite von Parametern erreicht. Im Folgenden werden die einzelnen Kampagnen kurz beschrieben.

**Tabelle 4.1.:** Übersicht über die durchgeführten Versuchskampagnen

	Konfiguration	Brennstoff	Kalkstein	Dauer
#1a	Variante 1 (Abb. 3.2)	Steinkohle 1, stückig		300 h
#1b	Variante 1	Steinkohle 1, gemahlen	MHF	330 h
#2	Variante 1	Braunkohle, LEP		560 h
#3a	Variante 1 + Luftstufung	Steinkohle 2, gemahlen		220 h
#3b	Variante 1 + Luftstufung	Steinkohle 2, stückig	ISF	75 h
#4a	Variante 1	Braunkohle, LEP		631 h
#4b	Variante 1	Braunkohle, LEG		15 h
#5	Variante 2 (Abb.3.3)	Steinkohle 3, gemahlen		360 h
#6a	Variante 2	Braunkohle, LEP	MHF	411 h
#6b	Variante 3	Braunkohle, LEP		96 h

---

#### 4.1.1 Kampagne 1

---

Ziel der ersten Kampagne war es, die neuen Systeme wie zum Beispiel die Entaschung, die automatische Kalksteinförderung, die Rezirkulation im Kalzinator und weitere Komponenten im Betrieb zu testen und für den Dauerbetrieb zu optimieren. Weiter sollten die wichtigsten Parameter mit Bezug auf die Absorptionseffizienz identifiziert und gute Werte für diese gefunden werden. Die Ergebnisse dienten der Erstellung einer Testmatrix für die zweite Kampagne.

Die erste Versuchskampagne wurde mit Steinkohle durchgeführt und fand vom 17. September bis zum 14. Oktober 2015 statt. In den 630 Betriebsstunden liefen die Reaktoren über 450 Stunden im gekoppelten Zustand und über 350 Stunden im CaL-Betrieb. In diesem Zeitraum wurden die vorab geplanten Betriebspunkte nacheinander angefahren. Als Kalkstein wurde MHF verwendet. Insgesamt wurden ca. 75 t Kohle verbrannt. Von den 233 t in den Reaktor eingeleiteten bzw. erzeugtem CO<sub>2</sub> wurden ca. 142 t abgeschieden. Es wurden insgesamt 293 Feststoffproben genommen.

Unter anderem wurde das Verhalten von unterschiedlichen Kohlekörnungen, Kalzinatortemperaturen, Makeup-Dosieraten und der Einfluss von Dampf im Kalzinator getestet. In den ersten 300 Stunden wurde stückige, danach gemahlene Kohle verwendet. Nach anfänglichen Problemen durch Verblockungen im Kohleeintragsystem wurde der Kohleeintrag zur Rückführleitung des Kalzinators hin umgebaut. Die Kohleasche war durch zu hohe Temperaturen am Schnecken-eintrag geschmolzen und hatte den Reaktorboden blockiert. Während der Kampagne löste die grobe Kohle häufiger Blockaden in der Kohlezufuhr aus. Hier musste auf Gasbetrieb umgestellt werden, um die Störung zu beseitigen. Nach dem Wechsel auf gemahlene Kohle lief die Kohlezufuhr stabil.

Der Ausbrand der groben Kohle im Kalzinator war unvollständig. Ein Teil der Kohle wurde unverbrannt ausgetragen und gelangte in den Karbonator, was einen negativen Effekt auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung hatte. Ein weiterer Teil wurde über den Kalzinatorzyklon in die Asche abgeschieden. Je nach Betriebspunkt lag der Ausbrand der Kohle zwischen 85 und 90 %. Nach dem Wechsel auf gemahlene Kohle trat dieses Problem nicht mehr auf. Aus diesem Grund wurde in den folgenden Versuchen hauptsächlich gemahlene Kohle verwendet. Dampf hatte erwartungsgemäß einen positiven Einfluss auf die Einbindungsrate. Es wurde jedoch festgestellt, dass die bereits im Rauchgas enthaltene Feuchte für eine gute CO<sub>2</sub>-Einbindung ausreicht. Die Feuchte kommerzieller Kraftwerksanlagen im gesättigten Zustand nach der Rauchgasentschwefelung ist zum Teil noch höher. Es ist also keine zusätzliche Eindüsung von Dampf notwendig, um die Absorptionsrate zu verbessern. Insgesamt wurden CO<sub>2</sub>-Einbindungsraten bis zu 94 % bei einer totalen Absorptionsrate bis zu 96 % erzielt

---

#### 4.1.2 Kampagne 2

---

Ein wichtiges Ziel dieser Kampagne war das sichere Erreichen stationärer Betriebspunkte, auch *Steady-State* genannt. Dafür ist es notwendig, die Versuchsanlage möglichst lange mit konstan-

---

tem Makeup-Strom und konstanten Betriebsparametern zu betreiben. Auf Basis der Erfahrungen aus der ersten Kampagne konnten gute Grundeinstellungen vorgenommen und in einer kleinen Parametervariation untersucht werden. Auf das häufige Ändern der Versuchsparameter wurde bewusst verzichtet. In der Versuchskampagne wurden vier unterschiedliche konstante Betriebspunkte mit zwei unterschiedlichen Makeup-Raten angefahren.

Um die Kalzinierung des Kalksteins bei sehr hohen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken, welche eine wichtige Rolle bei der Untersuchung der Aktivität spielen, untersuchen zu können, wurden noch einige Änderungen durchgeführt. Die Spülungen des Kohleeintrags und die Filterabreinigungen wurden ebenfalls auf  $\text{CO}_2$  umgestellt. So konnte eine  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Kalzinator von ca. 80 vol.-%<sub>tr</sub>, und damit reale Oxyfuel-Bedingungen erreicht werden.

Die zweite Versuchskampagne fand vom 20. November bis zum 10. Dezember 2015 statt und beinhaltete eine Betriebsdauer von 560 Stunden. Insgesamt wurden  $\text{CO}_2$ -Einbindungsraten bis zu 95 % bei einer totalen Absorptionsrate bis über 97 % erzielt. Es wurden insgesamt 224 Feststoffproben genommen. Im Gegensatz zur ersten Kampagne wurde in dieser Kampagne mit LEP eine Braunkohle eingesetzt. Die Wahl des Absorbens fiel wieder auf MHF. Die Reaktoren liefen über 400 Stunden im gekoppelten Zustand und über 310 Stunden im CaL-Betrieb. Unter anderem wurde das Verhalten von LEP im Vergleich zu Steinkohle untersucht.

LEP zeigte einen guten Ausbrand von über 95 % und ist für das CaL-Verfahren sehr gut geeignet. Die weiteren Braunkohleversuche wurden deshalb auch mit LEP durchgeführt. Über mehrere Tage hinweg sammelte sich die Asche der Braunkohle, deren Erweichungspunkt bei ca. 1050 °C und damit nahe den maximalen Kalzinatortemperaturen liegt, im Wärmeübertrager an. Diese Akkumulation führte mit der Zeit zu höheren Druckverlusten und die Anlage musste deshalb abgefahren, gereinigt und wieder angefahren werden. Diese Anbackungen sind jedoch durch eine Änderung der Wärmeübertragergeometrie oder durch Rußbläser vermeidbar. Da die erreichbaren Betriebsstunden für konstante Versuchspunkte ausreichend sind, wurde auf eine kostspielige und zeitaufwändige Umrüstung des Wärmeübertragers vor den folgenden Versuchskampagnen jedoch verzichtet.

---

#### 4.1.3 Kampagne 3

---

Ziel der dritten Versuchskampagne war es, einen alternativen Kalkstein auf seine Tauglichkeit für das CaL-Verfahren zu testen. Wichtig war es, insbesondere ähnliche Betriebszustände wie in Kampagne 1 anzufahren, um einen Vergleich der verschiedenen Absorbentien durchführen zu können. Abweichend zu den vorherigen Versuchen wurde mit ISF ein anderer Kalkstein als Absorbens genutzt.

Zusätzlich wurden verschiedene Anlagenkonfigurationen getestet. So wurde beispielsweise der Kohleeintrag vom Stutzen der Fallleitung des Kalzinators auf eine direkte Bekohlung per Eintragschnecke geändert. Weiter wurde die Konfiguration mit Spieß getestet. Um das Bett im Kalzinator zu erhöhen und damit einen besseren Ausbrand zu erreichen, wurde eine Sekundärfluidisierung getestet. Die Versuche fanden analog zur ersten Kampagne mit Steinkohle statt. Die Reaktoren liefen über 400 Stunden im gekoppelten Zustand und ca. 220 Stunden im CaL-

---

Betrieb. Die Kampagne begann am 31. Januar und endete am 31 März 2016. Insgesamt wurden CO<sub>2</sub>-Einbindungsraten bis zu 80 % bei einer totalen Absorptionsrate größer 90 % erzielt. Die vorab geplanten Betriebszustände konnten alle getestet werden. Es wurden insgesamt 137 Feststoffproben genommen.

Aufgrund den Erfahrungen aus der ersten Kampagne, dass der Ausbrand der groben Kohle im Kalzinator unvollständig war, wurde die dritte Kampagne nicht mit grober Kohle durchgeführt. Der Kalzinator wurde während der gesamten Kampagne im Oxyfuel-Betrieb gefahren. Wie in den ersten Kampagnen bereits festgestellt wurde, hatte die Feuchte des Rauchgases einen positiven Einfluss auf die Einbindungsrate im Karbonator. Die etwas gröbere Körnung des Kalksteins aus Istein im Vergleich zum Kalkstein aus Messinghausen führte zu einer stärkeren Beladung des Kalzinators. Dies führte zu einem etwas stabileren Anlagenverhalten. Die absolute Absorptionsrate war allerdings geringer.

Zu Beginn der Versuchskampagne wurde der Spieß in Verbindung mit der Umlaufschleuse 4.5 eingesetzt. Es konnte ein Umlauf zwischen den Reaktoren realisiert werden. Dabei konnte sowohl eine interne Rezirkulation im Kalzinator als auch ein Rückstrom in den Karbonator erzielt werden. Der Umlauf und die Rezirkulation im Kalzinator waren dabei nicht stetig, sondern verliefen in Stößen. In Folge waren die Reaktoren weniger stabil und es musste häufig vom Personal eingegriffen werden, dass kein Reaktor leer lief. Ein Grund wird darin vermutet, dass mit dem Spieß die Umlaufschleuse 4.5 ihrer druckabschließenden Funktion beraubt wird. Die Konfiguration mit Spieß hat sich somit als noch nicht ausgereift erwiesen. Aus diesem Grund wurde die restliche Kampagne wie gewohnt in der ursprünglichen Konfiguration aus Kampagne 1 und 2 durchgeführt. Für die letzten Kampagnen 5 und 6 entfiel die Umlaufschleuse vor Eintritt in den Karbonator zu Gunsten einer direkten Rückführleitung mit Spieß.

Die Sekundärfluidisierung ermöglichte es, einen Teil der Primärluft auf einer Höhe von ca. 2 m in den Kalzinator zu geben. Diese Luftstufung sollte dafür sorgen, dass das Inventar im Reaktorboden zusätzlich vergrößert und damit einen gesteigerten Ausbrand erreicht wird. Mit Hilfe der neu installierten Luftstufung konnte das Bettinventar im Kalzinator nicht signifikant erhöht werden. Bei sehr geringer Stufung konnte das Inventar leicht angehoben werden. Ein zu hoher Anteil Sekundärluft hatte aber den gegenteiligen Effekt. Durch den Mangel an Sauerstoff im Bett wurde die Kohle zunächst unvollständig zu CO umgesetzt. Dies führte zu geringeren Temperaturen und eine Verschiebung der Verbrennung in höhere Regionen des Reaktors. Ein positiver Effekt auf den Ausbrand konnte nicht beobachtet werden. Da keine positive Wirkung der Luftstufung auf die Absorptionsrate festgestellt werden konnte, wurde die Luftstufung in den folgenden Kampagnen nicht weiter eingesetzt.

---

#### 4.1.4 Kampagne 4

---

Ein wichtiges Ziel dieser Kampagne war nicht nur das Erreichen von stabilen Betriebszuständen, sondern die Ergebnisse des Kalksteins ISF aus der dritten Kampagne auch mit Braunkohle im Allgemeinen zu bestätigen. Es wurde versucht, die Versuchsanlage möglichst lange mit konstantem Make-up-Strom und konstanten Betriebsparametern zu betreiben. Der Kalzinator



---

selbst wurde während der gesamten Kampagne im Oxy-Betrieb gefahren, um eine hohe CO<sub>2</sub>-Konzentration sicherstellen zu können.

Die vierte Versuchsreihe startete am 29. März und endete am 26. April 2016. Wie bereits in Kampagne 3 wurde wieder der Kalkstein ISF eingesetzt. Der Kalzinator wurde mit LEP gefeuert. Die Reaktoren liefen über 400 Stunden im gekoppelten Zustand und über 250 Stunden im CaL-Betrieb. Unter anderem wurde das Verhalten von unterschiedlichen Kohlekörnungen, Temperaturen und Makeup-Dosieraten im Kalzinator getestet. Weiter wurde das Verhalten von LEP im Vergleich zu Steinkohle aber auch zu LEG untersucht.

Insgesamt wurden CO<sub>2</sub>-Einbindungsraten im Karbonator von 60 bis 85 % bei einer totalen Absorptionsrate von 80 bis 93 % erzielt. Es wurden insgesamt 146 Feststoffproben genommen. In der Zeit zwischen den konstanten Betriebspunkten wurde die Anlage zeitweise abgefahren, um Ascheagglomerationen im Wärmeübertrager des Kalzinators und in der Brennkammer zu entfernen. Wie im Abschnitt der zweiten Kampagne bereits erwähnt, ist dies auf den niedrigeren Aschenerweichungspunkt der Braunkohle zurückzuführen. Durch geeignete Auslegung der Komponenten für Braunkohle sind diese Probleme behebbar. Negative Auswirkungen auf die Ziele der Kampagne waren nicht vorhanden.

In der Versuchskampagne wurde zunächst versucht, einen konstanten Punkt aus der zweiten Kampagne wieder zu erreichen. Während dieses Betriebspunktes wurde die Brennkammer partiell entkoppelt, um das Verhalten von Dampf auch auf ISF zu untersuchen. Wie erwartet, ist auch hier der positive Effekt von Dampf deutlich erkennbar und vergleichbar mit MHE.

Am Ende der Kampagne wurde der Kalzinator nicht mehr mit LEP, sondern mit LEG betrieben. Der Ausbrand der LEG im Kalzinator war mit ca. 90 % wie bei der groben Steinkohle unvollständig. Ein Teil der Kohle wurde unverbrannt ausgetragen und gelangte in den Karbonator, was einen negativen Effekt auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung hatte. Nach dem Wechsel auf die feinere LEP trat dieses Problem nicht mehr auf. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnissen mit grober Steinkohle. Grund hierfür ist eine zu hohe Geschwindigkeit im Kalzinator, wodurch die Kohle zu schnell wieder ausgetragen wird.

---

#### 4.1.5 Kampagne 5

---

Ziel der fünften Kampagne war insbesondere die Kopplung mit Spieß zu optimieren und die Tauglichkeit für konventionelle Anlagen zu beweisen. Zu Beginn wurden zunächst bekannte Betriebspunkte aus vergangenen Versuchen eingestellt, um den Einfluss der internen Rezirkulation und der geänderten Massenstromführung auf die Langzeitstabilität des Sorbens und die Absorptionseffizienz vergleichen zu können. Die Gesamtanlage funktionierte auch mit Spieß in sehr unterschiedlichen Parametervariationen stabil.

Die fünfte Versuchskampagne fand vom 19. Oktober bis zum 9. November 2017 statt. Die Kampagne wurde mit gemahlener Steinkohle durchgeführt. Als Absorbens wurde der Kalkstein der Sorte MHF verwendet. Es wurden insgesamt 118 Proben genommen. In der veränderten Anlagenkonfiguration wurde die interne Feststoffrezirkulation im Kalzinator geöffnet und der Spieß eingesetzt. Nach den Erfahrungen aus dem Beginn von Kampagne 3 wurde die Umlaufschleu-

---

se vor der Rückführung in den Karbonator demontiert und mit einer direkten Rückführleitung ersetzt. Die Probenahme aus der demontierten Umlaufschleuse wurde in die Rückführleitung integriert. Durch diese Maßnahme konnte der Falschlufanteil im Kalzinator weiter reduziert und somit die mittlere CO<sub>2</sub>-Konzentration nochmals leicht gesteigert werden. Weiter wurde die ursprünglich bestehende Brennkammerdosierung durch einen kontinuierlich dosierenden Tauchscheibendosierer ersetzt. Somit war es möglich, ein qualitativ sehr gleichmäßiges Rauchgas zu erzeugen.

Nach Erreichen eines stabilen Langzeitbetriebspunkts wurde von diesem ausgehend eine Parametervariation durchgeführt. Eine Maximaltemperatur von ca. 910 °C im Kalzinator ist demnach für eine vollständige Kalzinierung ausreichend. Temperaturen über 930 °C sollten vermieden werden, da die Versinterung des Absorbens bei hohen Temperaturen deutlich zunimmt. Durch die interne Rezirkulation im Kalzinator war es möglich das Inventar deutlich zu erhöhen. Die Temperaturverteilung innerhalb des Kalzinators war dadurch deutlich homogener. Dies hatte eine positive Auswirkung auf den Ausbrand der Kohle. Gleichzeitig führte das gestiegene Inventar durch größere Wärmeverluste zu einem höheren Kohlebedarf bei identischer Absorptionsleistung im Karbonator. Die höhere Feuerungsleistung sorgte für größere Geschwindigkeiten im Kalzinator und konterkarierte den Effekt auf den Ausbrand dadurch wieder.

Aufgrund einer Leckage in der Hochtemperaturförderschnecke wurde die Anlage zwischenzeitlich einmal heruntergefahren und entleert. Die Schnecke wurde demontiert, repariert und wieder montiert. Nach dem Einbau der reparierten Förderschnecke wurde wieder angefahren. In den ersten Wochen gab es Probleme mit der Kohledosierung in den Kalzinator. Die Stopfschnecke des Dosierers fiel zeitweise extrem häufig aus. Dies führte zu einem unruhigen Anlagenverhalten, schlechteren Absorptionsraten und zweimal zum Verlust des Inventars. Durch eine Parameteränderung des Frequenzumrichters in der zweiten Hälfte der Kampagne traten die Ausfälle jedoch nicht mehr auf.

---

#### 4.1.6 Kampagne 6

---

Die letzte der sechs geplanten Versuchskampagnen sollte die Ergebnisse der geänderten Anlagenkonfiguration auch mit Braunkohle bestätigen. Sie endete am 11. Dezember und begann am 21. November 2017. Im Vergleich zur vorhergehenden fünften Kampagne wurde dieselbe Konfiguration mit Spieß und der gleiche Kalkstein aus Messinghausen verwendet. Zusätzlich wurde ein Mietdampferzeuger vor dem Karbonator installiert. Mit diesem sollte die minimale Dampfkonzentration für eine gute Absorptionsleistung im Karbonator ermittelt werden. Dabei wurde festgestellt, dass auch sehr niedrige Dampfkonzentrationen, wie sie beispielsweise aus Kraftwerken mit Feuerung durch Anthrazitkohle üblich sind, für das CaL-Verfahren geeignet sind.

Die sechste Kampagne wurde genutzt, um wirtschaftlich optimale Betriebspunkte zu identifizieren. Es war deshalb nicht notwendig, möglichst hohe Absorptionsraten zu erzeugen. Vielmehr wurde der Kohleverbrauch im Kalzinator bei einer gleichzeitigen CO<sub>2</sub>-Abscheidung von ca. 80 % im Karbonator und einer Gesamtabscheidung größer 85 %, so weit wie möglich re-



---

duziert. Dies wurde mit einem möglichst geringen Umlauf zwischen den Reaktoren und einer möglichst geringen internen Zirkulation der Reaktoren, insbesondere beim Kalzinator, erreicht. Dadurch sinken die Wärmeverluste und es muss weniger Energie durch Kohle im Kalzinator zugeführt werden. Durch den Wegfall der Umlaufschleuse vor dem Karbonator wurden die thermischen Verluste ebenfalls reduziert.

Zum Ende der Kampagne trat eine Leckage im Kühlkreislauf der Förderschnecke auf. Dies führte zum Verlust von Thermalöl in das Reaktorsystem. Die Schnecke wurde demontiert und durch ein nicht mechanisches Ventil, ein sogenanntes L-Ventil, ersetzt. Das L-Ventil funktioniert wie eine verlängerte Schleuse und wird ebenfalls fluidisiert. Obwohl das Ventil mit einem deutlich zu großen Querschnitt nicht für den CaL-Prozess ausgelegt war, und damit der Umlauf relativ groß ist, funktionierte der CaL-Prozess sehr gut. Dies bedeutet, dass auf den Einsatz einer mechanischen Förderschnecke in konventionellen Anlagen verzichtet werden kann. Somit kann eine gekoppelte Wirbelschicht im Vergleich zur Reaktorgröße relativ kostengünstig realisiert werden.

---

## 4.2 Identifikation stationärer Betriebspunkte

---

Wie bereits erwähnt, ist die Spanne zwischen einer Parameteränderung und dem Erreichen eines stationären Betriebspunktes zum Teil relativ lange. Zur Auswertung und Diskussion können deshalb nicht alle Zeiträume der Versuchskampagnen herangezogen werden. Es wird daher versucht die zeitlichen Einflüsse auf den CaL-Prozess im Vorfeld des Bewertungsprozesses zu identifizieren und auszusortieren. Da das Erreichen eines stationären Anlagenzustandes für die Bilanzierung des CaL-Prozesses sehr wichtig ist, ist die Identifizierung dieser Punkte für die Auswertung notwendig. Stationär bedeutet hier, dass sich sowohl die Betriebsparameter eines Versuchspunktes als auch des Sorbens nicht mehr verändern.

Im Vordergrund der Betrachtung stehen Temperaturen, Drücke, Umlauf, Makeup und die Zusammensetzung des zirkulierenden Sorbens. Das bedeutet, dass sich die Gaskonzentrationen in den Reaktoren und die Materialzusammensetzung des umlaufenden Massenstroms im Gleichgewicht befinden. Hierzu werden die regelmäßig genommenen Feststoffproben aus den Reaktoren in ihrer Zusammensetzung analysiert und die Akkumulation von Asche verglichen. Der hohe Aufwand und die Kosten für die Auswertung der Probenzusammensetzung legt eine Vorauswahl der Betriebspunkte über die Schwankungsbreite direkt messbarer Parameter nahe. Diese Vorauswahl geschieht mit Hilfe des Variationskoeffizienten. Abschließend werden die stabilen Betriebspunkte mit Hilfe der Probenanalysen verifiziert und zur Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse herangezogen.

---

### 4.2.1 Vorauswahl mit Hilfe des Variationskoeffizienten

---

Für Temperaturen, Drücke, Durchflüsse und Konzentrationen ist es möglich, einen Variationskoeffizienten  $VarK(x)$  für jeden Messwert  $x$  zu berechnen.  $VarK(x)$  ist als normierte Varianz ein Maß für den relativen Streuungswert und kann als Bewertungsmaß für die Stabilität der Messung und des Betriebspunktes genutzt werden.  $VarK(x)$  beschreibt die relative Verteilung

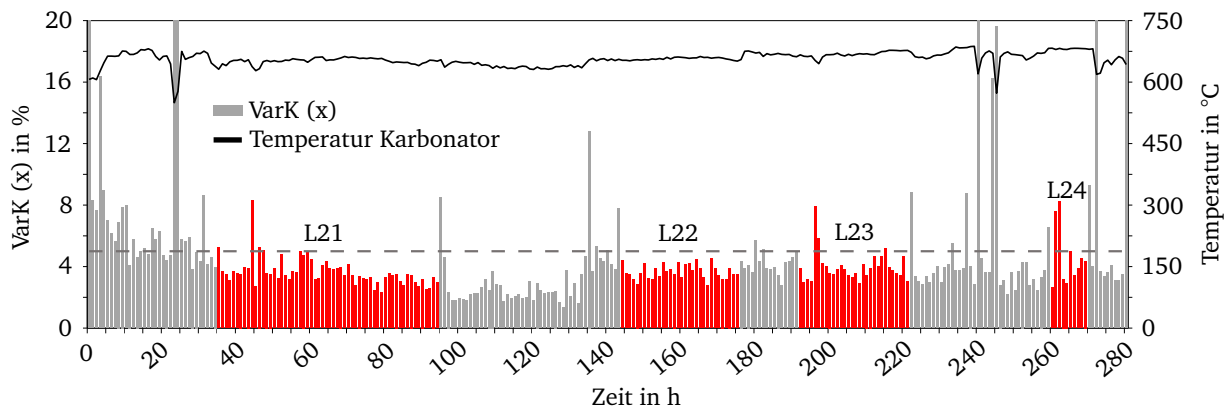
der Messwerte um einen Mittelwert. Kleine Werte sind demnach ein Indiz für konstante Betriebsbedingungen und größere Werte für Instabilitäten und/oder unpräzise Messungen. Der Variationskoeffizient berechnet sich aus der Standardabweichung  $\sqrt{\text{Var}(x)}$  und dem Erwartungswert  $E(x)$  des Messwertes  $x$  :

$$\text{VarK}(x) = \frac{\sqrt{\text{Var}(x)}}{E(x)} \quad (4.1)$$

Für den Erwartungswert  $E(x)$  wird der Durchschnittswert der Variablen  $x$  eingesetzt. Die Abweichungen zeitlich angrenzender Variationskoeffizienten  $\text{VarK}(x_i)$  und  $\text{VarK}(x_{i+1})$  dürfen innerhalb eines Betriebspunktes nicht zu stark schwanken. Auf Basis früherer Untersuchungen und Bewertungen von Messunsicherheiten wird ein Stabilitätskriterium von  $\text{VarK}(x) \leq 5\%$  herangezogen. Dieser Wert stellte sich auch schon bei vorhergehenden Tests an der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage als sinnvoll heraus [90, 135]. Für die Berechnung des Variationskoeffizienten werden ca. 200 Messungen von Temperatur, Gewicht, Durchfluss, Füllstand und Gaskonzentration herangezogen. Von diesen Messungen wird jeweils ein stündlicher Variationskoeffizient berechnet und über alle einzelnen  $\text{VarK}(x)$  gemittelt.

Da bei der Berechnung des durchschnittlichen Variationskoeffizienten verschiedene Variablen in unterschiedlicher Anzahl herangezogen werden, sagt die absolute Größe nichts über den Versuchspunkt aus. Drücke haben durch die Turbulenzen innerhalb des Reaktors beispielsweise immer eine größere Streuung als Temperaturen. Durch Erweiterungen und Umbauten der Anlage sind teilweise neue Messstellen entstanden, teilweise entfernt worden.

Das Kriterium von 5 dient lediglich als Vergleich unterschiedlicher Versuchspunkte untereinander und kann nicht als absoluter Vergleichswert der Kampagnen untereinander herangezogen werden. Eine endgültige Bestimmung der Stabilität eines Versuchspunktes ist nur durch die Auswertung der Proben möglich. Die Berechnung der Variationskoeffizienten hilft jedoch, vorab die Probenanalyse auf ein sinnvolles Maß zu reduzieren und Kosten sowie Zeit zu sparen. In Abbildung 4.1 sind beispielhaft die stündlichen Durchschnittsvariationskoeffizienten aller Parameter



**Abbildung 4.1.:** Durchschnittliche stündliche Variationskoeffizienten und Temperatur des Karbonators mehrerer Betriebspunkte über der Zeit aus Kampagne 2

---

für die Punkte L21, L22, L23 und L24 und die Betttemperatur des Karbonators aus Kampagne 2 aufgezeigt. Die vier Betriebspunkte und die Stellen, wo die Daten für die Auswertung herangezogen wurden, sind jeweils farblich markiert.

Am Beginn und am Ende wird die Versuchsanlage an- bzw. abgefahren. Die jeweiligen Werte von  $VarK(x)$  sind hier vergleichsweise hoch. Dazwischen liegende Schwankungen wurden durch kleinere Tests oder kurzzeitige Störungen im Betriebsablauf hervorgerufen. So liegt bei Stunde 22/23, 241 und 245 eine Verblockung der Kohledosierung in den Karbonator vor. Zu Stunde 91 wurde eine große Bettprobe im Karbonator genommen und auf synthetisches Rauchgas gewechselt. Dieses wurde bei Stunde 135 wieder auf kohlestämmiges Rauchgas zurück gewechselt. Die durch die Veränderungen jeweils einhergehenden Änderungen in der Versuchsanlage sind jeweils direkt in einem deutlich größeren  $VarK(x)$  erkennbar.

In den Abbildungen A.5 bis A.10 sind die stündlich gemittelten Variationskoeffizienten und die jeweilige Temperatur im Karbonator aller sechs Kampagnen dargestellt. Da niedrige Variationskoeffizienten auch bei Anfahr-, Abfahr- oder Wartungsbetrieb möglich sein können, dient die Temperatur im Karbonator der Übersicht, ob sich die Versuchsanlage im CaL-Betrieb befindet oder nicht.

Es hat sich gezeigt, dass  $VarK(x)$  insbesondere auf Änderungen im Reaktorinventar empfindlich reagiert. Der Langzeiteffekt auf das Sorbens durch solche kurzfristige Störungen ist, wie durch die Analysen später bewiesen wird, vernachlässigbar. Die Beobachtungen machen deutlich, dass der Variationskoeffizient in Kombination mit direkten Messgrößen wie Temperatur, Umlauf und Druck ein geeignetes Mittel darstellt, um eine Vorauswahl für stabile Betriebspunkte zu treffen.

---

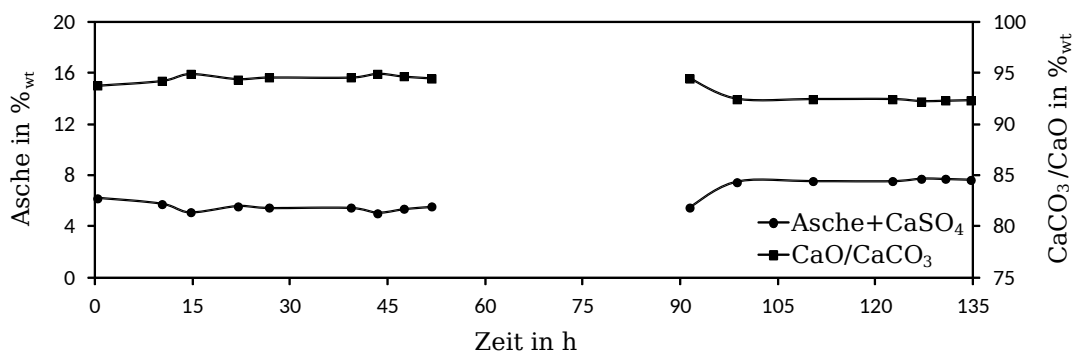
#### 4.2.2 Chemische Analyse der Versuchsproben

---

Basierend auf den Berechnungen des Variationskoeffizienten wurden die Proben des zirkulierenden Sorbens zwischen den Reaktoren selektiert, geteilt und zur chemischen Analyse versendet. Sowohl bei der Probenahme, bei der Probenteilung, bei der Auswahl der repräsentativen Proben für die Analyse und bei der Analyse selbst kommt es zu Ungenauigkeiten. Eine gewisse Schwankung muss daher toleriert werden. Je mehr Proben von einem Punkt analysiert werden, desto sicherer ist die Identifikation von stationären Punkten. Im Anhang A.4 sind die Analyseergebnisse aller ausgewerteten Proben dargestellt.

Insbesondere in den ersten Kampagnen wurden sehr viele Proben analysiert, um das Verhalten der CaL-Versuchsanlage verstehen zu können. Basierend auf diesen Erfahrungen waren in späteren Kampagnen weniger analysierte Proben notwendig. In Abbildung 4.2 ist die chemische Zusammensetzung von zwei hintereinander folgenden Betriebspunkten aus Kampagne 2 über der Zeit aufgetragen. Um den Langzeiteffekt von Verunreinigungen auf das Sorbens übersichtlich darzustellen zu können, werden die unerwünschten Aschen und das  $\text{CaSO}_4$  sowie das  $\text{CaO}$  und  $\text{CaCO}_3$  jeweils zusammengefasst.

Es ist zu erkennen, dass der Gehalt der Aschenbestandteile +  $\text{CaSO}_4$  und Sonstige zu Beginn des Betriebspunktes langsam kontinuierlich abnimmt. Dieser Trend verlangsamt sich mit fortschreitender Zeit und es stellt sich eine annähernd konstante Konzentration an Asche bis Stunde



**Abbildung 4.2.:** Chemische Sorbenszusammensetzung zweier aufeinander folgender Betriebspunkte über der Zeit

52 ein. Dementsprechend bleibt auch der Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$  konstant. Die Zufuhr von frischem Sorbens durch Makeup steht nun einem ebenso großen Abzug von Asche und Verlust an Feinanteil über die Zyclone gegenüber. Der zweite Betriebspunkt beginnt ca. bei Stunde 100. Hier ist eine deutliche Zunahme der Asche und eine Abnahme an Sorbens zu erkennen, bis sich die Konzentrationen einem bestimmten Wert nähern. Nur wenn diese Bedingung erfüllt wird, ist der Betriebspunkt stationär und er wird in die Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse mit einbezogen.

Basierend auf den Analyseergebnissen wurden die in Tabelle 4.2 dargestellten Betriebspunkte als stabil bzw. stationär identifiziert. In der ersten Spalte steht die Bezeichnung des Betriebspunktes, welche aus drei Teilen aufgebaut ist. Der erste Buchstabe beschreibt den eingesetzten Brennstoff. S und P bezeichnen je stückige und pulverförmig/gemahlene Steinkohle. Das L steht allgemein für Lignite/Braunkohle. Die erste Ziffer bezeichnet die Kampagne und die zweite Ziffer stellt einen Zähler innerhalb dieser Kampagne dar. In den nächsten Spalten folgt der eingesetzte Brennstoff, das Sorbens und wichtige stündlich gemittelte Betriebsparameter des Betriebspunktes. Die Abkürzungen MHF und ISF bedeuten Messinghausen bzw. Istein in ihrer feinen Fraktion. In den letzten beiden Spalten wird die Dauer des Betriebspunktes und die Anzahl der in Kapitel (5) verwendeten Punkte für die Auswertung angegeben. Die in der Tabelle dargestellten Reaktortemperaturen sind jeweils Durchschnittswerte. Diese können in jedem Betriebspunkt um  $\pm 5^\circ\text{C}$  voneinander abweichen. Auch die Makeup-Zufuhr unterliegt Schwankungen von  $\pm 2\text{ kg/h}$ .

Da für manche Erkenntnisse kein stationärer Betriebspunkt notwendig ist, sind zusätzlich zu den stationären Betriebspunkten noch einige weitere interessante Punkte in die Tabelle mit aufgenommen worden. Beispielsweise ist während P56 eine Leckage in der Förderschnecke aufgetreten. Dies führte zu kontinuierlichem Materialverlust über mehrere Stunden. Dieser transiente Vorgang kann interessante Informationen über den Einfluss des Inventars liefern. Der Punkt L67 ist ebenfalls stationär. Durch die Nutzung des L-Ventils ist es allerdings nicht möglich, einen gesicherten Umlauf zu berechnen. Die Abschätzung des Umlaufes über die Energiebilanz ergibt einen Wert von ca.  $5000\text{ kg/h}$ . Die Zahl der Proben reicht für die genaue Berechnung ebenfalls nicht aus. Deshalb werden keine Punkte aus L67 in die Auswertung mit einbezogen.

**Tabelle 4.2.:** Stabile CaL-Betriebspunkte mit den wichtigsten Parametern

	Brennstoff	Sorbens	$T_{Karbo}$ °C	$T_{Kalz}$ °C	Makeup kg/h	Umlauf kg/h	Dauer h	Stationär Anzahl
S11	SK1,stückig	MHF	655	890	35	2530	30	6
S12	SK1,stückig	MHF	640	875	50	2530	9	6
S13	SK1,stückig	MHF	650	875	60/70	2430	33	6
P10	SK1,gemahlen	MHF	665	830	18	3180	14	6
P11	SK1,gemahlen	MHF	633	850	55	3280	8	2
P12	SK1,gemahlen	MHF	690	880	36	3430	10	8
P13	SK1,gemahlen	MHF	640	865	48	2300	12	6
L21	BK,gemahlen	MHF	630	890	40	2540	60	8
L22	BK,gemahlen	MHF	640	860	42	3120	32	8
L23	BK,gemahlen	MHF	655	850	60	2930	30	6
L24	BK,gemahlen	MHF	660	855	60	2440	11	6
P31	SK2,gemahlen	ISF	650	890	26	3080	62	6
P32	SK2,gemahlen	ISF	635	900	26	2570	43	9
P33	SK2,gemahlen	ISF	650	890	26	3070	6	5
S31	SK2,stückig	ISF	650	890	54	2570	40	5
L41	BK,gemahlen	ISF	665	840	36	1965	30,5	8
L42	BK,gemahlen	ISF	660	840	36/40	1965	19	8
L43	BK,gemahlen	ISF	680	860	56	2060	40	6
L44	BK,stückig	ISF	680	800/820	56	2060	8	-
P51	SK3,gemahlen	MHF	680	885	56	2190	22	5
P52	SK3,gemahlen	MHF	655	865	56	2190	10	5
P53	SK3,gemahlen	MHF	650	860	56	2190	6,5	5
P54	SK3,gemahlen	MHF	650	865	56	2190	8	5
P55	SK3,gemahlen	MHF	660	890	56	2485	18	6
P56	SK3,gemahlen	MHF	650	850	56	2485	14	7
P57	SK3,gemahlen	MHF	650	910	56	2485	-	-
L61	BK,gemahlen	MHF	635	900	59	2185	27	8
L62	BK,gemahlen	MHF	645	875	59	2185	16	5
L63	BK,gemahlen	MHF	640	870	59	2485	22	8
L64	BK,gemahlen	MHF	680	860	60	1990	10	6
L65	BK,gemahlen	MHF	660	870	60	1790	40	6
L66	BK,gemahlen	MHF	660	870	60	2090	31	6
L67	BK,gemahlen	MHF	690	930	42	≈ 5000	22	-

---

## 5 Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse

---

Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt durch eine Vielzahl an während der Versuche gemessenen Parametern und Analyse der in regelmäßigen Abständen gewonnenen Proben. Diese Informationen werden in einer Massen- und Energiebilanz zusammengeführt und wichtige verfahrensspezifische Größen berechnet. Im Fokus der Betrachtung stehen unterschiedliche Einflussfaktoren auf die  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz und das Verhalten des Absorbens über die Zeit. Zum Abschluss des Kapitels werden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und der CaL-Prozess mit Bezug zu möglichen Anwendungsbereichen bewertet.

---

### 5.1 Massen- und Energiebilanzierung

---

Zunächst ist es wichtig, eine geeignete Bilanzgrenze zu definieren und alle relevanten Ein- und Ausgangsströme zu identifizieren. In Kapitel (3.7) wurden die Reaktoren und die wichtigsten Ströme des CaL-Verfahrens bereits dargestellt. Im Folgenden soll auf dieser Basis die äußere Feststoffbilanz sowie die Massen- und Energiebilanzierung beider Reaktoren durchgeführt werden.

---

#### 5.1.1 Schließung der äußeren Feststoffbilanz

---

Zunächst wird eine Bilanzgrenze um beide Reaktoren gezogen und die ein- bzw. austretenden Massenströme der Feststoffe werden bilanziert. Die Bilanzierung beruht auf der Annahme, dass alle in die CaL-Anlage dosierten Feststoffe auch wieder austreten. Während stationärer Betriebspunkte ist der eintretende also gleich dem austretenden Feststoffstrom. Zu berücksichtigen sind jedoch noch die chemischen Reaktion des CaO und der Kohle. Anders als man zunächst vermuten kann, ist die Materialbilanz der Feststoffe aufgrund der manuellen Wägung der ausgehenden Feststoffe sehr schwierig. Die Dosierung erfolgt kontinuierlich, während die austretenden Mengen diskontinuierlich erfasst werden. Aus diesem Grund wird im Folgenden eine gesamte Kampagne vom Start bis zum Abfahren bilanziert.

Die in die Reaktoren eintretenden Feststoffe nehmen an unterschiedlichen chemischen Reaktionen in den Reaktoren teil. So verbrennt die zugeführte Kohle im Kalzinator und es entstehen hauptsächlich Gase in Form von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Ein nicht unerheblicher Teil verbleibt allerdings als Feststoff zurück. So wird ein Großteil des entstehenden  $\text{SO}_2$  in Form von  $\text{CaSO}_4$  wieder als Feststoff im Sorbens gebunden. Die Asche hingegen verbleibt nur zu einem Teil im Sorbens und wird über die Wärmeübertrager und die Filter wieder ausgetragen.

Das zugeführte Makeup zersetzt sich nahezu vollständig zu CaO und  $\text{CO}_2$ . Der Austrag erfolgt zu Teilen als feiner Staub über die abgeführten Gasströme und zum Teil als gröbere Feststoffpartikel an den Abzugsstellen der Reaktorböden. Bei der Betrachtung der Bilanzen wird angenommen, dass das Makeup zu 95 % zu CaO umgesetzt wird. Die Kohle wird anhand ihrer Zusammensetzung (vgl. Tabelle 3.2) mit dem Aschegehalt den Feststoffen zugeordnet, alle

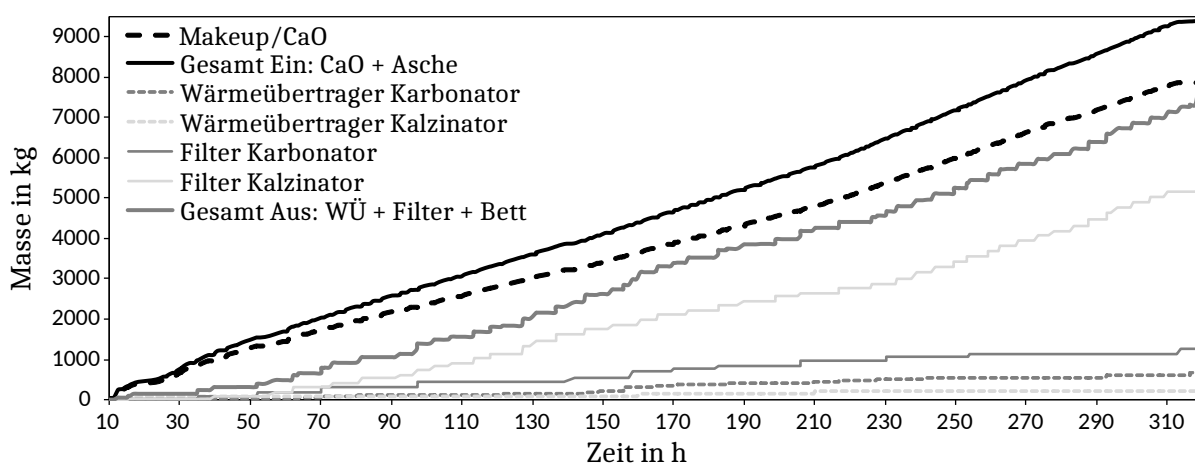
weiteren Bestandteile dem Gas. Detailliertere Betrachtungen sind aufgrund der ungenauen Messungen der Ausgangsströme durch Wiegen nicht notwendig.

Während der Testkampagne werden die Feststoffströme beider Filter und Wärmeübertrager, der Makeup- und Kohledosierer und des Abzugs der Reaktorböden des Karbonators und Kalzinators gewogen. Die während der Kampagnen entnommenen Proben des Bettmaterials aus den Umlaufschleusen werden in dieser Betrachtung vernachlässigt, da die durchschnittliche Masse von 200 bis 300 g pro Probe der Messtoleranz der befahrbaren Bodenwaage entspricht. Die abgezogenen Ströme werden, nachdem das jeweilige Fass gefüllt und abgekühlt ist, gewogen. Dadurch entsteht ein zeitlicher Versatz zwischen den Eingangs- und Ausgangsströmen.

In Abbildung 5.1 ist die Feststoff-Massenbilanz für die zweite Kampagne exemplarisch dargestellt. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, werden die geringen Mengen des Abzugs beider Reaktorböden zum Filtermassenstrom addiert. Wie bereits erwähnt, sind alle Messwerte auf CaO und den Aschegehalt skaliert. Dies bedeutet, dass für den Eingangsmassenstrom der Kohle nur der Ascheanteil und für das Makeup nur der CaO-Anteil berücksichtigt wird. Dies bedeutet in diesem Fall, dass ca. 30 t Kohle und 15 t Kalkstein über 320 h verteilt in die CaL-Versuchsanlage dosiert werden.

Beim Start der CaL-Versuchsanlage werden die Reaktoren zunächst aufgeheizt und befüllt. Wie aus Abbildung 5.1 ersichtlich ist, besteht nach dem Start immer eine Abweichung von ca. 1000 bis 1500 kg zwischen den Ein- und Ausgangsmassenströmen. Der größte Anteil besteht im Inventar der Reaktoren und der Umlaufschleusen. Das Inventar beider Reaktoren und der Peripherie beträgt ca. 800 kg. Ein großer Teil der restlichen Abweichung kann durch die zeitliche Verzögerung der Wägung erklärt werden. Wie beschrieben, werden die Fässer erst verwogen und geleert, wenn diese gefüllt und abgekühlt sind. Dies führt bei einem Fassvolumen von 220 l durchschnittlich zu 50 bis 150 kg pro Fass, welche verspätet in die Bilanz mit einberechnet werden.

Ferner bilden sich über die Zeit Ascheablagerungen im Rauchgasstrang des Kalzinators. Dies führt zu einer sich stetig vergrößernden Abweichung in der Bilanz. Nach Abfahren der Ver-



**Abbildung 5.1.:** Ein- und ausgehende Feststoffströme für beide Reaktoren



suchsanlage werden alle Ascheagglomerationen im Rauchgasstrang des Kalzinators entfernt, gewogen und nachträglich dem Gesamtausgangstrom hinzuaddiert. Übrig bleiben in diesem Fall 1152 kg. Nach Abzug des Anlageninventars bleiben ca. 350 kg an in der Bilanz fehlenden Masse. Wenn nun der Verwurf und die Masse der 210 genommenen Proben berücksichtigt wird, fehlen in der Bilanz weniger als 150-250 kg. Setzt man dies zu ca. 45000 kg dosiertem Feststoff in Relation, beträgt die Abweichung deutlich weniger als 1 %. Die Materialbilanz der äußeren Feststoffe kann also im Rahmen des Möglichen als erfolgreich geschlossen betrachtet werden.

### 5.1.2 Massen- und Energiebilanzierung der Reaktoren

Die Energiebilanz wird unter Verwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für stationäre Fließprozesse betrachtet. Diese Vorgehensweise ist hier für stationäre Betriebspunkte zulässig, da die zu- bzw. abgeführten Massen identisch sind und die Temperaturen sich in stabilen Betriebspunkten nicht verändern. Eine Änderung der Energie des Systems über die Zeit kann also ausgeschlossen werden [134].

$$0 = \dot{Q} + P + \dot{m}(h_{ab} - h_{zu}) \quad (5.1)$$

Die über die Systemgrenze transportierten Energieströme  $\dot{m}(h_{ab} - h_{zu})$  entsprechen demnach den Wärmequellen  $\dot{Q}$  und der eingebrachten Leistung  $P$ . Die CaL-Anlage wird wie aus Abbildung 5.2 dargestellt in zwei Bilanzräume aufgeteilt. Die Reaktorkopplung entspricht der Konfiguration in den ersten vier Kampagnen. Für den Karbonator und Kalzinator erfolgt die Bilanzierung jeweils getrennt mit interner Rezikulation. Die exakte Bestimmung der Anteile, welche intern rezirkulieren, ist nicht möglich, jedoch auch nicht notwendig für die Beurteilung des CaL-Prozesses. Bei der Bilanzierung werden alle festen und gasförmigen Ströme, welche ein- bzw. austreten, mit berücksichtigt. Ferner wird die Reaktionswärme der Karbonisierungsreaktion und der Verbrennungsreaktion als Wärmequelle und die notwendige Kalzinierungsenergie sowie die

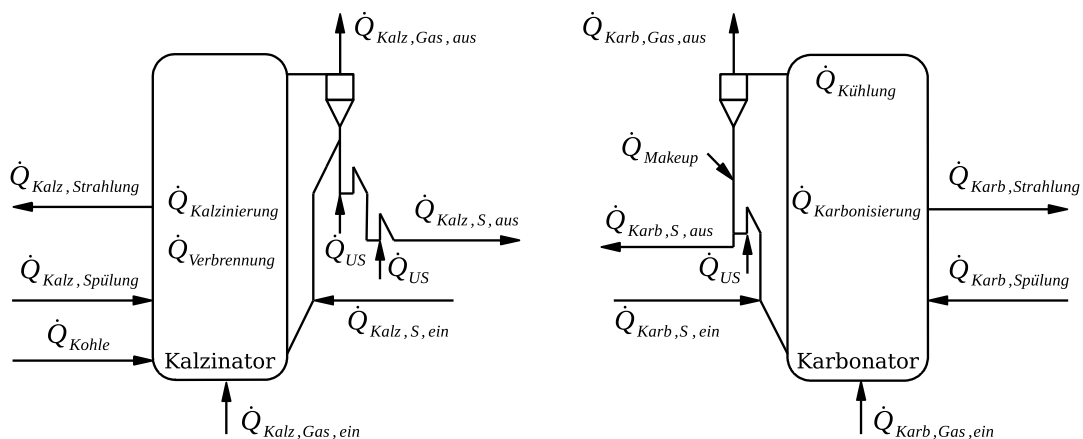


Abbildung 5.2.: Bilanzierungsräume des Karbonators und des Kalzinators



---

vom Kühlsystem abgeführte Wärme als Senke betrachtet. Die Berechnung des Wärmeverlustes der Reaktoren erfolgte durch Wärmedurchgangsberechnungen des Mauerungsherstellers.

Die Fluidisierungen der Umlaufschleusen werden ebenfalls mit einbezogen. Bei der Aufteilung der Fluidisierungsströme wird der Anteil der Umlaufschleuse des Karbonators komplett dem Selbigen zugeschlagen. Ebenso erfolgt dies bei der ersten Schleuse direkt nach dem Zyklon und in der optimierten Konfiguration mit dem Spieß für den Kalzinator. In den ersten vier Versuchen mit einer zweiten Kalzinatorumlaufschleuse werden ein Fünftel dem Kalzinator und vier Fünftel dem Bilanzraum des Karbonators zugerechnet. Bei der Verteilung dieser Fluidisierungsgase sind die Werte geschätzt und basieren auf der Annahme, dass die erste Schleuse nicht komplett abdichtet und ein Teil über den Kalzinator nach oben entweicht. Sie können dementsprechend von den realen Strömungsverhältnissen abweichen. Jedoch ist die absolute Menge an Gasen so gering, dass dies nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Bilanz hat.

Die bei der Verbrennung im Kalzinator erzeugte Wärme wird durch eine klassische Verbrennungsrechnung ermittelt. Bei der Verbrennung wird angenommen, dass die flüchtigen Anteile der Kohle komplett umgesetzt werden. Aufgrund der hohen Fluidisierungsgeschwindigkeit im Kalzinator wird ein Teil des Kohlenstoffes jedoch nicht oxidiert. Über Bestimmung des Kohlenstoffanteils in der Kalzinatorasche wird eine Kohlenstoffumsetzung von 90 % berücksichtigt. Da die Temperaturen in den Reaktoren während stationärer Betriebspunkte nur geringfügig schwanken, wird eine mittlere Temperatur für die Berechnung der abgegebenen Wärme über die Fläche der Komponenten verwendet. Die Berechnung der Wärme selbst erfolgt durch Wärmeübergangsberechnungen der Ausmauerung.

Für die Bestimmung des zwischen den Reaktoren zirkulierenden Sorbensstroms wird die Kennlinie der Hochtemperaturförderschnecke verwendet. Eine nähere Betrachtung der Förderkennlinie und ein Vergleich mit durch Probenanalyse berechnete Umlaufströme wird in Abschnitt (5.5.1) durchgeführt. Der Partikelstrom, der im Zyklon verloren geht, wird aus der äußeren Feststoffbilanz gewonnen.

Je mehr Proben für einen Betriebspunkt ausgewertet wurden, desto sicherer kann die Bilanz geschlossen werden. Während der ersten Versuchskampagnen wurden die meisten Proben ausgewertet. Deshalb sind die Bilanzen der ersten beiden Versuchskampagnen S/P1 und L2 bei der Betrachtung zu bevorzugen. Da in der zweiten Kampagne besonders auf die Stabilität geachtet wurde, wird eine exemplarische Bilanz aus Betriebspunkt L21 betrachtet. Die Ergebnisse der Massen- und Energiebilanz sind in Tabelle 5.1 eingetragen. Alle Eingangsströme sind mit einem positiven und alle Ausgangsströme mit einem negativen Vorzeichen versehen. Bei der chemischen Reaktion werden die Ströme angegeben, die sich nach der Reaktion ergeben. In der angegebenen Bilanz entsteht nach Verbrennung mit reinem Sauerstoff ein Massenstrom von 277,55 kg/h. Dabei wird ein Massenstrom von 170,87 kg/h Sauerstoff benötigt. Bei Berücksichtigung der ungenauen Berechnung, insbesondere der Wärmeverluste der Bauteile, kann die Bilanz mit vernachlässigbaren Abweichungen geschlossen werden.

**Tabelle 5.1.: Massen- und Energiebilanz gemittelt über eine Stunde aus Betriebspunkt L21**

				$\dot{Q}$ kW	$\dot{V}$ Nm <sup>3</sup> /h	$\dot{m}$ kg/h
Kalzinator	Gas	Primärgas	+	47,87	298,88	447,36
		Schleuse 4.4	+	0,08	6,52	8,39
		Schleuse 4.5	+	0,04	3,15	4,06
		Spülung Brenner	+	0,25	20,00	25,75
		Spülung Kohle	+	0,85	40,00	78,56
		Spülung Lanze	+	0,00	0,00	0,00
		Spülung Schnecke	+	0,19	15,22	19,60
		Abgas	-	261,36	511,79	806,27
	Sorbens	Schnecke	+	403,97		3099,62
		Zyklon	-	10,12		46,36
		Schleuse 4.5	-	607,59		2956,69
	chem. Reaktion	Verbrennung	+	610,66	188,85	277,55
			-		119,66	170,87
		Kalzinierung	+		58,84	262,82
			-	120,58		262,82
		Sulfatierung	+	0,18		0,07
			-		0,01	0,92
	Abstrahlung		-	51,95		
	Gesamt Ein		+	1064,10		4223,79
	Gesamt Aus		-	1051,61		4243,94
	Differenz			-12,49		20,14
	Abweichung		%	-1,19		0,47
Karbonator	Gas	Primärgas	+	62,77	619,16	809,19
		Schleuse 4.1	+	0,95	17,32	22,30
		Spülung Lanze	+	0,06	3,95	4,94
		Spülung Brenner	+	3,26	181,63	232,66
		Schleuse 4.5	+	0,21	12,61	16,24
		Abgas	-	178,15	801,27	1009,78
	Sorbens	Schleuse 4.5	+	607,59		2956,69
		Zyklon	-	1,13		7,50
		Schnecke	-	438,17		3096,84
	chem. Reaktion	Karbonisierung	+	104,64		221,28
			-		49,54	221,28
		Sulfatierung	+	0,10		0,14
			-		0,01	0,01
	Abstrahlung		-	26,00		
	Kühlung		-	167,47		
	Gesamt Ein		+	779,58		4263,44
	Gesamt Aus		-	810,92		4327,91
	Differenz			31,34		64,47
	Abweichung		%	3,86		1,49

---

## 5.2 Betriebsbereiche der Anlage

---

Im folgenden Abschnitt werden die direkt aus den Messwerten ableitbaren Ergebnisse präsentiert. Zunächst erfolgt eine Betrachtung der Temperatur- und Druckprofile der Versuchsanlage. Ferner wird die Änderung der Partikelgrößenverteilung des Sorbens im Vergleich zum ursprünglichen Zustand näher betrachtet. Darauf basierend werden am Ende die Betriebsbereiche der beiden Reaktoren mit Bezug auf das chemische Gleichgewicht vorgestellt.

---

### 5.2.1 Temperaturprofile

---

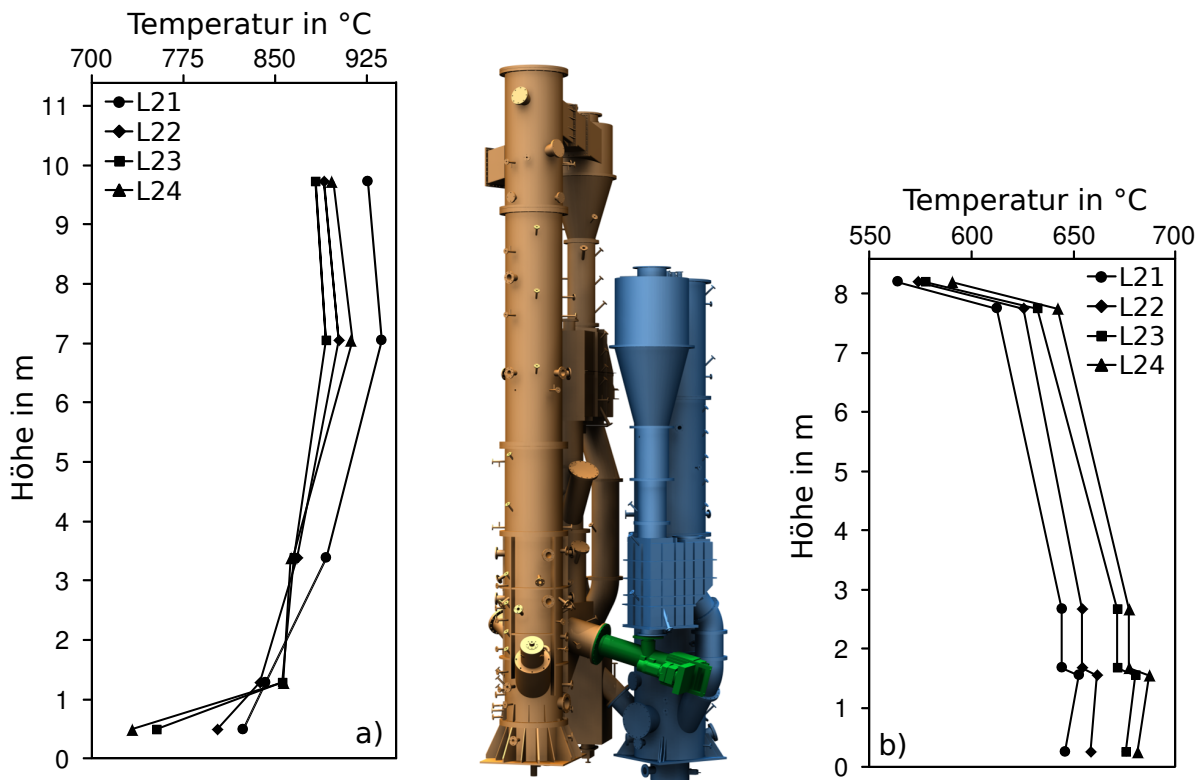
Für den Ablauf der  $\text{CO}_2$ -Einbindungsreaktion bzw. der  $\text{CO}_2$ -Freisetzung sind die Temperaturen in den Reaktoren von besonderer Bedeutung. Zu diesem Zweck lässt sich für den Karbonator und den Kalzinator je ein charakteristisches Temperaturprofil erzeugen. In Abbildung 5.3 sind die Temperaturprofile beider Reaktoren für die Punkte L21, L22, L23 und L24 dargestellt. Diese Punkte wurden ausgewählt, da sie eine breite Variation an unterschiedlichen Temperaturen zeigen. Zur Veranschaulichung der Messstellenposition sind die Reaktoren ungefähr auf gleicher Höhe nebenangestellt.

Sowohl im Karbonator als auch im Kalzinator ist ein Temperaturgefälle über die Höhe erkennbar. Im Karbonator wird es vom Reaktorboden bis zum Ausgang zum Zyklon hin kälter und im Kalzinator umgekehrt. Im Karbonator findet ein Großteil der  $\text{CO}_2$ -Einbindungsreaktion im unteren Reaktorteil statt. Dies legen Gasmessungen aus dem Reaktor in Versuchskampagne 1 und 4 nahe. Nähere Informationen zur Gaskonzentrationsmessung können dem Anhang A.1 entnommen werden.

Die Reaktion ist exotherm, was zu einer Freisetzung von zusätzlicher Energie im Karbonator führt. Zusätzlich trifft heißes Material aus dem Kalzinator im unteren Teil ein. Um Energie im Karbonator abführen zu können, werden fünf Kühllanzen, die axial von oben in den Reaktor eingeführt werden, genutzt. Je nach Betriebspunkt sind drei bis fünf Lanzen bis zu einer Höhe von ca. 3 m über dem Düsenboden in den Reaktor eingefahren. Dies ist der Grund, weshalb sich der Reaktor mit zunehmender Höhe stetig abkühlt.

Zwischen 1,5 und 2 m Höhe ist ein Temperatursprung zu beobachten. In der Nähe der Messungen befinden sich die Einlässe des Brennerstutzens und die Rückführleitung der internen Rezirkulation. Sowohl das kühle Spülgas des Brenners als auch das kühlere Sorbens aus der Rezirkulation vermischen sich mit dem turbulenten Bett und bilden für kurze Zeit Strähnen aus. Da die Thermoelemente nicht übereinander, sondern radial um den Reaktor versetzt angebracht sind, werden in dieser Zone zum Teil abweichende Temperaturen gemessen.

Im Kalzinator bietet sich im Vergleich zum Karbonator das umgekehrte Bild. Am Reaktorboden herrschen vergleichsweise kühle Bedingungen, da die  $\text{CO}_2$ -Abgabe endotherm ist. Weiter tritt hier das kühlere Sorbens aus dem Karbonator in der Nähe des Reaktorbodens bei ca. 1,5 m ein. Dies muss zunächst aufgeheizt werden. Zusätzlich ist die Fluidisierungsgeschwindigkeit im Kalzinator deutlich größer als im Karbonator. Zum einen ist dies durch den geringeren Querschnitt



**Abbildung 5.3.:** Temperaturprofile von Kalzinator a) und Karbonator b) für die Betriebspunkte L21, L22, L23 und L24

von 400 statt 600 mm vorgegeben. Am Kalzinatorboden wird dieser Effekt durch den Konus noch verstärkt. Zum anderen werden durch die Kalzinationsreaktion und die Verbrennung zusätzliche Gase frei. Feine Partikel – auch Kohlepartikel – werden deshalb sehr schnell nach oben befördert. Sowohl die Verbrennungsreaktion als auch die Kalzinierungsreaktion finden deshalb hauptsächlich in der Mitte und im oberen Teil des Reaktors statt.

Im Kalzinator ist die höchste Messstelle ca. 1 m unter dem Auslass angebracht. Es wird erwartet, dass keine signifikante Änderung der Sorbenstemperatur vor Verlassen des Reaktors mehr auftritt. Die Temperatur auf Höhe von ca. 10 m wird deshalb aus Ausgangstemperatur herangezogen.

Ferner ist zu erkennen, dass die Betriebspunkte L23 und L24 im Kalzinator ein deutlich homogeneres Temperaturprofil ab einer Höhe von ca. 1 m aufweisen als die Punkte L21 und L22. Im Karbonator sind die Temperaturen von L23 und L24 deutlich höher als die zum Vergleich stehenden Betriebspunkte L21 und L22. Da sich der Sorbenseintritt im Kalzinator auf einer Höhe von ca. 1,5 m befindet, wird der Reaktor bei den Betriebspunkten L23 und L24 nicht so stark abgekühlt. Dies mindert den Kohleverbrauch und sorgt für eine homogenere Temperaturverteilung. Dadurch kann die maximale Temperatur abgesenkt werden, was zu einer geringeren Deaktivierung des Sorbens führt. Dies wird durch Absorptionseffizienzen im Karbonator  $E_{Karb}$  mit Werten von 88 % und mehr in den Betriebspunkten L23 und L24 bestätigt.

---

### 5.2.2 Druckprofile

---

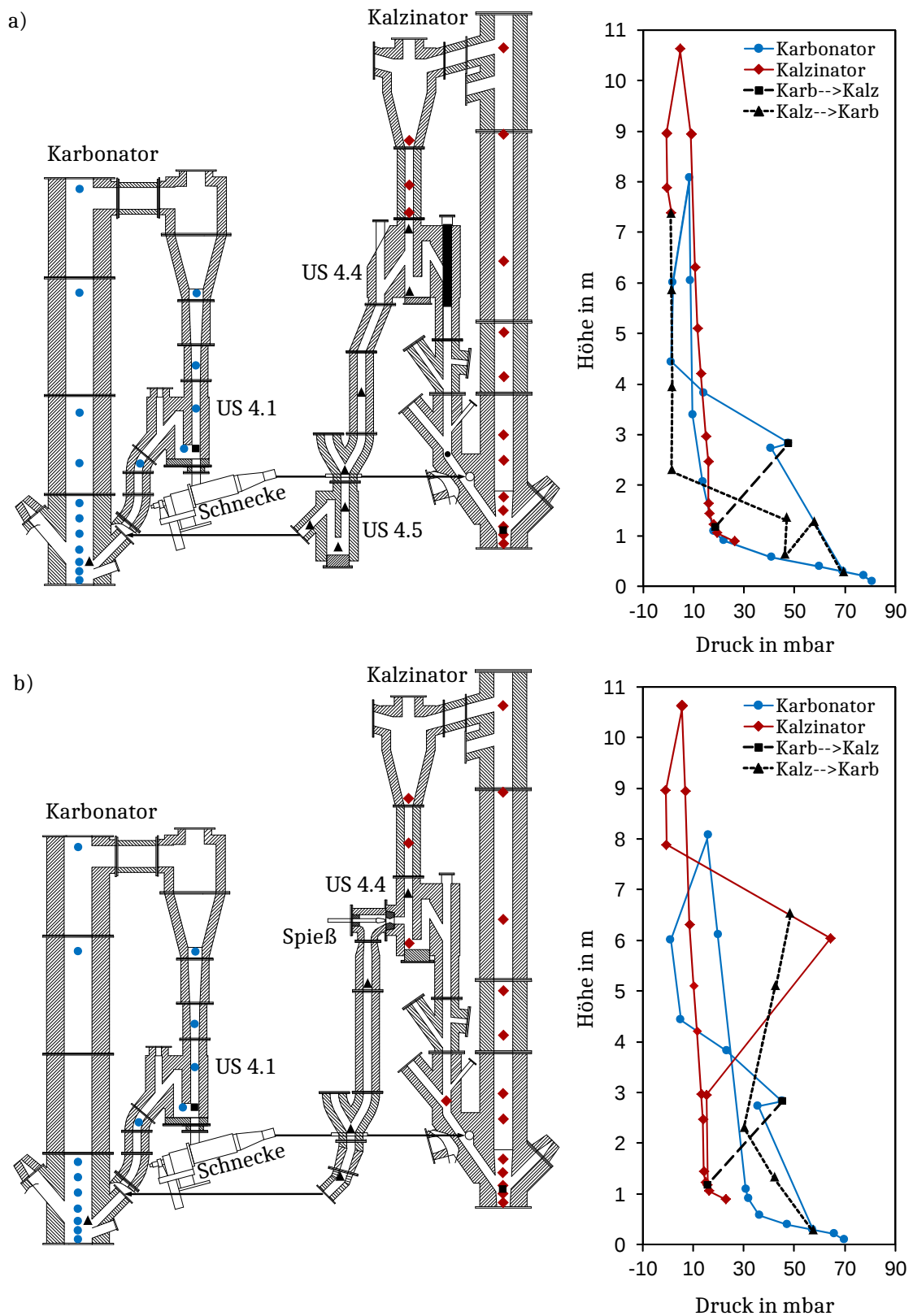
Das Druckprofil charakterisiert die Stabilität und das Betriebsverhalten einer Wirbelschicht. Für die unterschiedlichen Anlagenkonfigurationen der Versuchskampagnen Variante 1, 2 und 3 ist je ein charakteristisches Profil in Abbildung 5.4 und 5.5 dargestellt. Zur Veranschaulichung der Messstellenpositionen ist jeweils ein vertikaler Schnitt durch die entsprechende Versuchsanlagenkonfiguration nebenangestellt. Die Position der Messstellen ist jeweils auf gleicher Höhe angeordnet.

Zunächst ist die Anlagenkonfiguration ohne interne Rezirkulation im Kalzinator abgebildet. Diese Konfiguration stellt Variante 1 dar. Um das Reaktorinventar im Kalzinator zu erhöhen und eine innovative Kopplungsart zu testen, wurde ab der fünften Versuchskampagne ein Spieß in die Umlaufschleuse des Kalzinators montiert und die Umlaufschleuse 4.5 demontiert. Da eine Förderschnecke für konventionelle Anlagen nicht praktikabel ist, wurde am Ende der sechsten Versuchskampagne die Kopplung mit Hilfe eines L-Ventils getestet. Dieses Ventil besitzt eine leichte Neigung zur horizontalen Achse und wird von unten wie eine Umlaufschleuse fluidisiert. Es funktioniert ohne mechanisch bewegliche Bauteile und stellt dadurch eine günstige Alternative zu einer Förderschnecke dar. Die Konfiguration mit dem L-Ventil wird als Variante 3 bezeichnet.

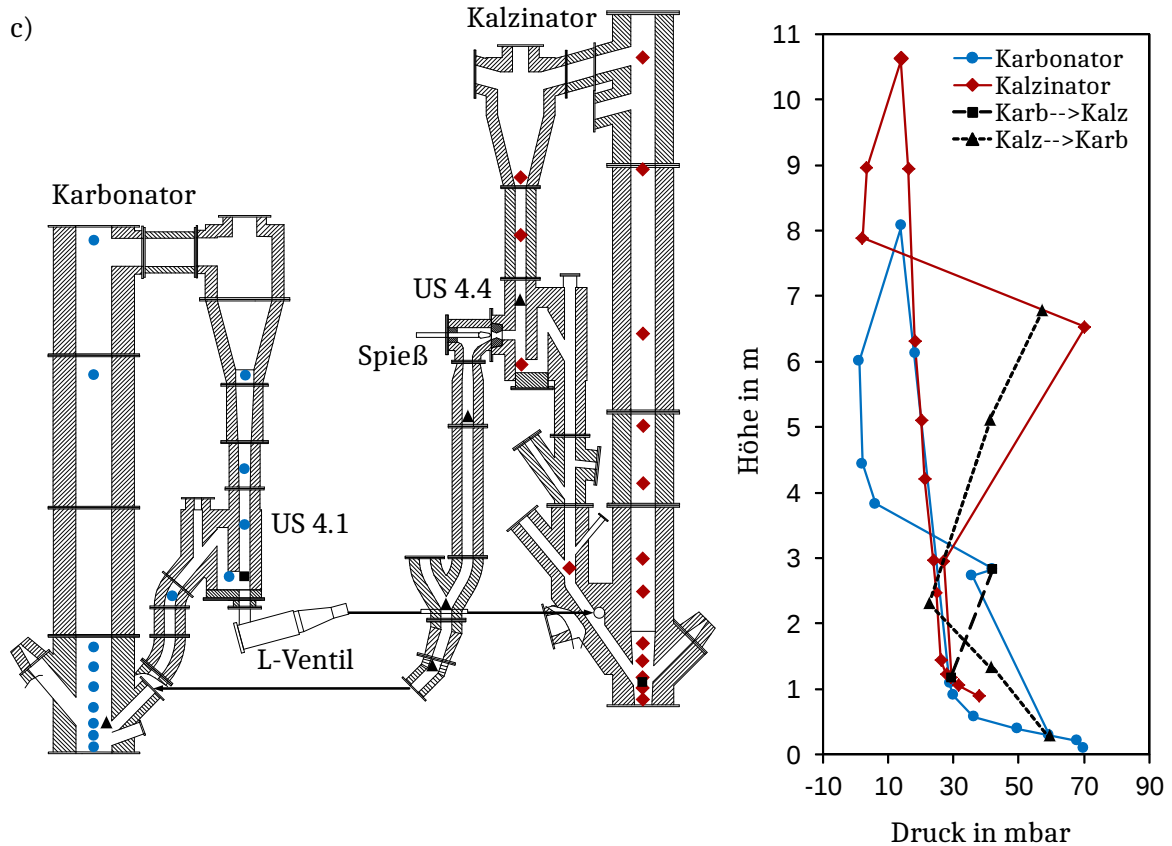
Wie aus Abbildung 5.4a zu erkennen ist, besitzen der Karbonator und der Kalzinator jeweils die charakteristischen Druckprofile von zirkulierenden Wirbelschichten. Die dichte Zone im Reaktorboden und die dünne Zone im oberen Bereich des Reaktors sind jeweils klar voneinander getrennt. Im Karbonator ist die dichte Zone sehr stark ausgeprägt. Dies ist auf die geringe Fluidisierungsgeschwindigkeit von ca. 2,5 bis 3 m/s zurückzuführen. Das hat den Vorteil, dass die Partikel eine relativ lange Aufenthaltszeit besitzen, was der CO<sub>2</sub>-Einbindung zugutekommt. Dadurch kann die CO<sub>2</sub>-Absorption bis nahe an das chemische Gleichgewicht stattfinden.

Im Kalzinator ist die dichte Zone hingegen vergleichsweise klein. Er wird aufgrund des Konus und der im Vergleich zum Karbonator deutlich kleineren Grundfläche mit einer merklich größeren Fluidisierungsgeschwindigkeit als im Karbonator betrieben. Auch die im Vergleich höheren Temperaturen und die Freisetzung von CO<sub>2</sub> sorgen für eine größere relative Strömungsgeschwindigkeit von 5 bis 6 m/s. Weiter ist die interne Rezirkulation verschlossen und somit die Sorbenszufuhr auf den Anteil des Karbonators beschränkt. Eine weiter gesteigerte Geschwindigkeit würde zu einem pneumatischen Transport führen. Das Sorbens wird nach dem Eintritt in den Karbonator also vergleichsweise schnell aufgeheizt und nach oben transportiert. Dies hat den Vorteil, dass das Sorbens nur eine relativ geringe Aufenthaltszeit bei hohen Temperaturen besitzt. Folglich wird die Versinterung und damit die Deaktivierung des Sorbens gemindert und der Energiebedarf im Kalzinator reduziert. Aus den angeführten Gründen ist das Inventar im Kalzinator deutlich niedriger als im Karbonator.

Der Druck im Zyklon der Reaktoren wird während der Versuche mit Hilfe der Saugzüge auf einen im Vergleich zur Umgebung niedrigeren Druck mit ca. -1 mbar geregelt. Dies dient der Betriebssicherheit und garantiert, dass keine Rauchgase im Abgastrakt austreten können. Weiter



**Abbildung 5.4.:** Druckprofile der CaL-Versuchsanlage - Konfiguration ohne interne Rezirkulation im Kalzinator Punkt P12 /Variante 1 (a) - Konfiguration mit Spieß und ohne Umlaufschleuse 4.5 Punkt P51 /Variante 2 (b)



**Abbildung 5.5.:** Druckprofile der CaL-Versuchsanlage - Konfiguration mit L-Ventil Punkt L67 /Variante 3

sorgen diese konstanten Bedingungen für ein stabiles Betriebsverhalten der Umlaufschleusen, die den Druckabschluss zu den Reaktoren herstellen. In Abbildung 5.4a ist zu erkennen, dass die Umlaufschleuse 4.4 nur als Durchlauf dient und die Schleuse 4.5 für den Druckabschluss sorgt.

In Abbildung 5.4b ist der Stopfen in Umlaufschleuse 4.4 entfernt und die interne Rezirkulation im Kalzinator geöffnet. Um den Rückfluss steuern zu können ist gleichzeitig ein mechanisch verfahrbares Ventil, auch Spieß genannt, montiert. Da dieser Spieß einen Druckabschluss zwischen Kalzinator und Karbonator herstellt, ist die Umlaufschleuse 4.5 obsolet. Versuche im Kaltmodell und Tests zu Beginn von Kampagne 3 haben ergeben, dass es zu einem stoßenden Materialfluss kommt und die Reaktoren dadurch sehr instabil werden. Aus diesem Grund ist die Umlaufschleuse 4.5 bei der Verwendung mit Spieß demontiert worden.

Es ist zu erkennen, dass die interne Rezirkulation im Kalzinator gut funktioniert und die Schleuse 4.4 zuverlässig für Druckabschluss zwischen Reaktor und Zyklon sorgt. In der Fallleitung hinter dem Spieß zum Karbonator ist zu sehen, dass der Druck bis zum Y-förmigen Übergangsstück in der Mitte der beiden Reaktoren sinkt und dann wieder zunimmt. Die Zunahme des Drucks ist mit geringer werdendem Abstand durch den Einfluss des Karbonators zu erklären. Je nach Durchfluss in Schleuse 4.4 ist das Inventar im Kalzinator annähernd gleich oder etwas größer



---

als in Variante 1 ohne Spieß. Im vorliegenden Fall des abgebildeten Druckprofils in Abbildung 5.4b ist der Sorbensdurchfluss durch den Spieß mit ca. 2200 kg/h relativ niedrig. Das Reaktinventar ist deshalb ähnlich gering wie im Betriebspunkt aus Abbildung 5.4a.

Die Förderschnecke trennt die Druckprofile des Kalzinators und des Karbonators voneinander ab. Es ist erkennbar, dass der Druck in der Umlaufschleuse des Karbonators höher ist als in der Zuleitung des Kalzinators. Dieses Druckgefälle kann genutzt werden, um einen kontinuierlichen Materialfluss in Richtung Kalzinator zu gewährleisten. Der Durchmesser darf jedoch nicht zu hoch sein, da die Karbonatorschleuse ansonsten schnell leerlaufen kann und somit der Druckabschluss verloren geht.

Zum Ende der sechsten Kampagne ist ein fluidisiertes Durchgangsbauteil mit leichter Steigung, auch L-Ventil genannt, als Ersatz der mechanischen Förderschnecke eingesetzt worden. Bei Vergleich des in Abbildung 5.5 resultierenden Druckprofils mit den Konfigurationen mit Schnecke fällt auf, dass der Kalzinator ein deutlich gestiegenes Inventar besitzt. Der Durchfluss durch das L-Ventil ist deutlich höher als die durchschnittliche Fördermenge mit Schnecke. Eine Regelung des Durchflusses ist jedoch nicht mehr möglich. Eine Änderung der Fluidisierung beeinflusst den Umlauf zwar, bewirkt jedoch keine reproduzierbar sichere Einstellung des Umlaufes, da dieser von der Druckdifferenz  $\Delta p$  abhängig ist. Nur eine Anpassung des Ventildurchmessers und/oder eine Änderung der Höhen der Komponenten kann den Durchfluss dauerhaft beeinflussen. Diese sind jedoch nur im Anlagenstillstand durchführbar.

Die Konfiguration mit L-Valve wurde über ca. zwei Tage betrieben. Ein stabiler Betriebspunkt war über ca. 24 Stunden gewährleistet. Dieser Zeitraum ist bei Nutzung von frischem Sorbens beim Anlagenstart nicht ausreichend für das sichere Erreichen eines stationären Betriebspunktes. Weiter fehlt der genaue Wert des Sorbensumlaufes, der bei Nutzung der Schnecke leicht zu berechnen ist. Eine Rückrechnung aus den Probenanalysen und den Bilanzen ergibt einen Umlauf  $\dot{m}_{\text{Umlauf}}$  von ca. 5000 kg/h. Dieser Wert ist jedoch durch die geringe Probenanzahl und die ungenaue Bestimmung der Wärmeverluste nicht präzise. Aus diesem Grund wird auf eine weitere Auswertung des Versuchspunktes mit L-Valve verzichtet.

---

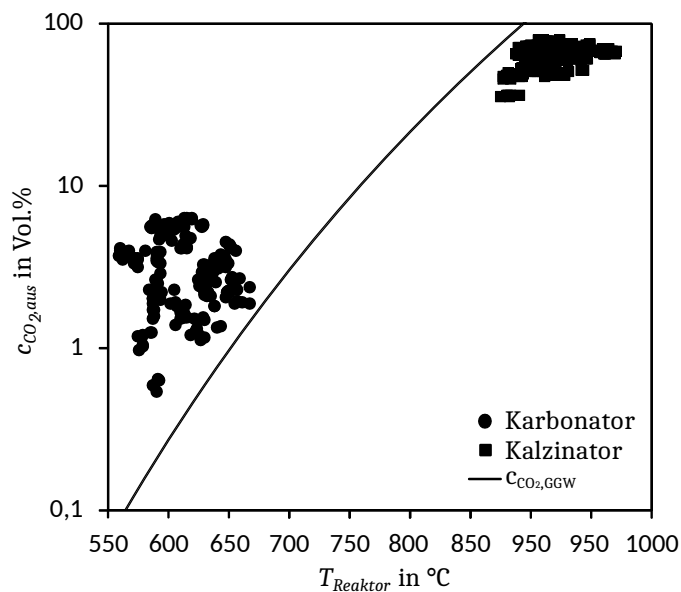
### 5.2.3 Chemische Gleichgewicht der Reaktoren

---

In Abbildung 5.6 sind die Betriebsbereiche der stabilen Betriebspunkte des Kalzinators und des Karbonators abgebildet. Diese werden in Bezug zum chemischen Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion (vgl. Gleichung 3.1) gesetzt. Dazu wurden die  $\text{CO}_2$ -Austrittskonzentrationen beider Reaktoren mit der Austrittstemperatur im Karbonator bzw. der Austrittstemperatur im Kalzinator aufgetragen. Sowohl im Karbonator als auch im Kalzinator liegen einige Betriebspunkte nahe am Gleichgewicht, andere weit von ihm entfernt. Dies bedeutet, dass eine große Bandbreite an möglichen Betriebsbereichen untersucht wurden. Je näher ein Punkt an der Gleichgewichtslinie liegt, desto besser sind tendenziell die Absorptionsraten.

Die Austrittskonzentrationen im Kalzinator liegen bei Temperaturen von 870 bis 970 °C zwischen 30 und 80 Vol.-%<sub>tr</sub>. Ein großer Teil der Betriebspunkte resultiert aus dem Betrieb im Oxyfuel-Modus mit Rezirkulation. Das heißt, dass der überwiegende Rest des Gasstroms aus





**Abbildung 5.6.:** CO<sub>2</sub>-Ein- und Ausgangskonzentrationen der Reaktoren über die Ausgangstemperatur im Karbonator  $T_{Karb,aus}$  bzw. der Ausgangstemperatur im Kalzinator  $T_{Kalz,aus}$  - Vergleich mit der Gleichgewichtskonzentration  $c_{CO_2,GGW}$

H<sub>2</sub>O besteht. Aufgrund der hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrücke sind Temperaturen höher als 870 °C für eine vollständige Kalzinierung notwendig. Mit Zunahme der maximalen Temperatur im Kalzinator erhöht sich jedoch die Versinterung des Absorbens. Auch der Energiebedarf steigt an. Mit Betrachtung dieser Zielkonflikte gilt es eine optimale Temperaturspanne für den CaL-Prozess zu identifizieren.

### 5.3 Einfluss unterschiedlicher Betriebsbedingungen auf das Sorbens

Im CaL-Prozess kommt dem Sorbens eine wichtige Rolle für die Performance des Verfahrens zu. Unterschiedliche Mechanismen wie chemische Reaktion oder Beladung mit Asche erhöhen den Anteil an inertem Material. Oberflächensinterung und Partikelabrieb reduzieren den Anteil an aktivem CaO zusätzlich. Grundsätzlich verhält sich das Sorbens je nach Kohlesorte, Temperaturniveau, Umlaufrate und Makeup-Strom unterschiedlich. Um die Einflüsse auf das Sorbens beurteilen zu können, werden im Folgenden die Ergebnisse von verschiedenen Probenanalysen ausgewertet.

Die Analyse erfolgt mit Hilfe von über 1000 Feststoffproben, die dem Prozess in regelmäßigen Abständen entnommen und luftdicht verschlossen wurden. Für ausgewählte Proben erfolgt die quantitative elementare Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. Ferner wird die Oberfläche der Partikel durch das BET-Verfahren, die flüchtigen Stoffe durch Glühverlust und der CO<sub>2</sub>-Gehalt durch Infrarotmessungen bestimmt. Eine Beurteilung der Aktivität der Proben erfolgt abschließend durch Tests in einer TGA und einem Laborwirbelschichtreaktor.

---

### 5.3.1 Partikelgrößenverteilung des Sorbens

---

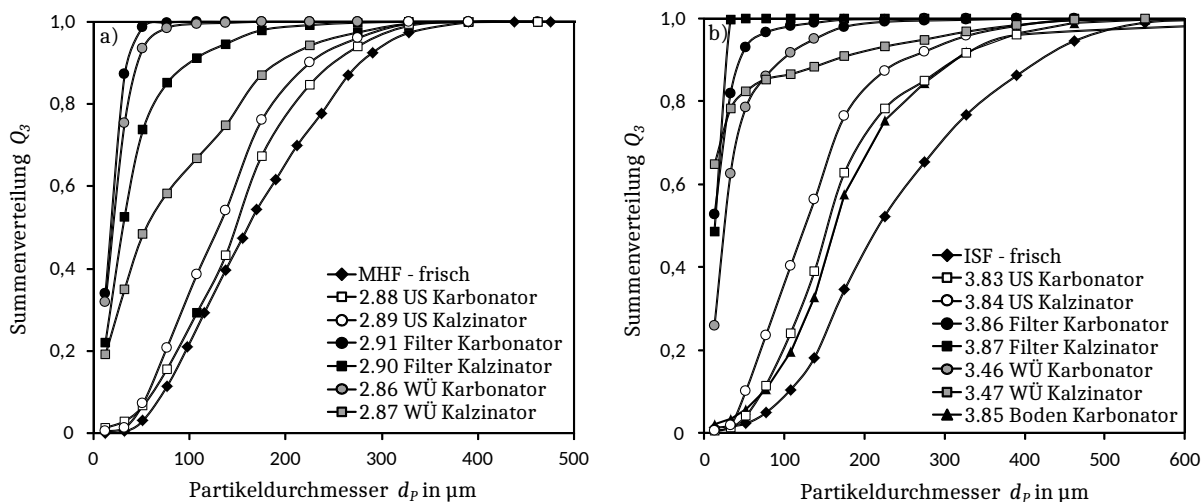
Wie bereits erwähnt, ist das Sorbens im CaL-Prozess unterschiedlichen thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Diese prozessbedingten Einflüsse sorgen für eine stetige Abrasion und damit eine Verkleinerung der Partikel. Der so entstehende Feinanteil wird mit der Zeit mit den Abgasen über die Zyklone dem Prozess entzogen. Weiter werden durch die Oxy-Feuerung im Kalzinator Asche und weitere Verunreinigungen in den Prozess eingetragen. Die Asche kann je nach Temperatur zu größeren Partikeln verschmelzen oder als Feinanteil über die Filter ausgetragen werden. Die Schadstoffe in Form von  $\text{SO}_2$  oder  $\text{HCl}$  reagieren jedoch mit dem  $\text{CaO}$  und verbleiben weitgehend im Prozess. Die Anreicherung an unerwünschten Schadstoffen wird begrenzt, indem zusätzliche frisches Sorbens als Makeup dem Prozess zugeführt wird. Um die Massenbilanz auszugleichen, wird bei größeren Makeup-Raten gleichzeitig ein Teil der größeren Partikel am Reaktorboden als verbrauchtes Sorbens abgezogen.

Die beschriebenen Prozesse sorgen für eine Änderung der ursprünglich in Abbildung 3.11 vorliegenden Partikelgrößenverteilung des Sorbens. Bei der Untersuchung dieser Verteilung ist zu beachten, dass je nach Ort der Probenahme eine unterschiedliche Größenverteilung vorherrscht. In Abbildung 5.7 ist beispielhaft aus den stationären Betriebspunkten L22 und P32 die Summenverteilung des Sorbens aller Probenahmestellen dargestellt. Es ist offensichtlich, dass sowohl das Sorbens Messinghausen als auch Istein fein während des CaL-Prozesses einem gewissen Abrieb unterliegen. Wie zu erwarten, sind die Partikelgrößenverteilungen der Filter und Wärmeübertrager deutlich feiner als jene des Sorbens aus den Reaktoren.

Eine Gegenüberstellung der Messungen mit Steinkohle und mit Braunkohle ergibt, dass speziell der Wärmeübertrager des Kalzinators beim Einsatz von Braunkohle eine deutlich gröbere Verteilung als mit Steinkohle zeigt. Es wird vermutet, dass dies an der deutlich niedrigeren Schmelztemperatur der Braunkohlenasche im Vergleich zur Steinkohle liegt. So wurde beobachtet, dass sich im Betrieb mit Braunkohle Ascheagglomerationen um die Rohrbündel im Kalzinator bilden. Diese wurden im Betrieb regelmäßig mechanisch abgereinigt, um eine Verstopfung zu verhindern. Dadurch fallen gröbere Partikel wieder ab und gelangen so in den Aschenauslasstrichter des Wärmeübertragers.

Die Korngrößenverteilung der Filterasche variiert zum Teil mit der Reaktortemperatur und der Fluidisierungsgeschwindigkeit der Reaktoren. Auch die Austragsmasse variiert teilweise stark. So ist die ausgetragene Menge an Sorbens im Karbonator sehr gering und besitzt eine hohe Dichte. Im Kalzinator hingegen wird viel mehr Material ausgetragen, welches eine sehr geringe Dichte besitzt. Analysewerte der Proben bestätigen die Vermutung, dass der Austrag im Karbonator zum größten Teil aus Sorbens und im Kalzinator zum größten Teil aus Asche besteht. Da der Austrag in hohem Maße von der Zyklongeometrie abhängig ist, soll eine detailliertere Untersuchung dessen Korngrößenverteilung hier nicht weiter verfolgt werden.

Beim Vergleich der Proben aus den Umlaufschleusen fällt auf, dass das Sorbens vom Kalzinator kommend etwas feiner ist als das Sorbens vom Karbonator. Erklärbar ist dieser Effekt einerseits durch die höheren Temperaturen und den durch größere Fluidisierungsgeschwindigkeiten ver-



**Abbildung 5.7.:** Summenverteilung  $Q_3$  der Sorbenspartikel aus den stationären Betriebspunkten L22 (a) und P32 (b)

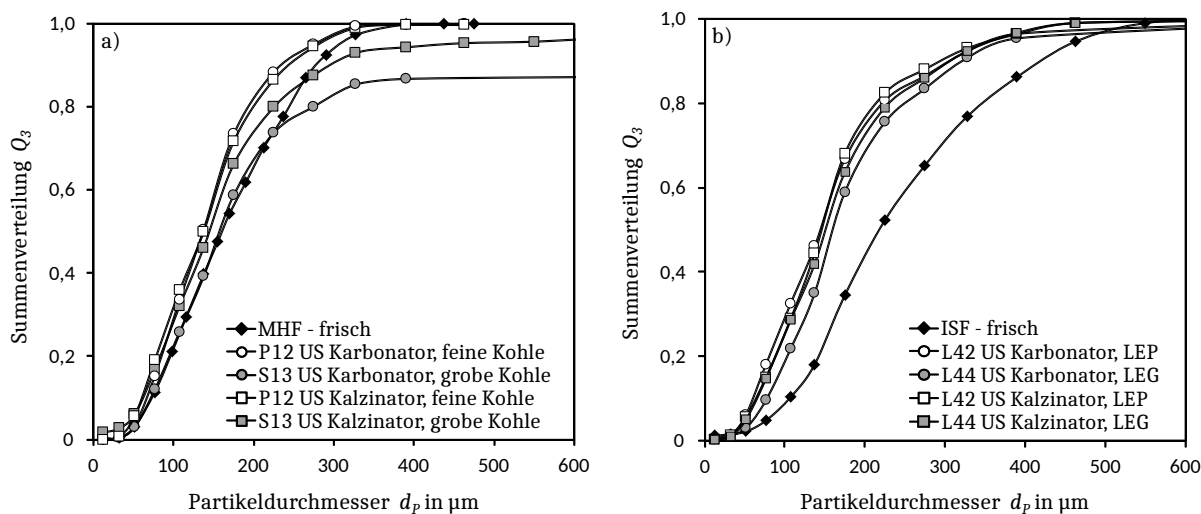
ursachen größeren Abrieb im Kalzinator. Weiter ist die im Kalzinator freigesetzte Asche sehr fein und wird nicht zu 100 % im Zyklon abgetrennt. Ferner reagiert das Sorbens im Karbonator mit  $\text{CO}_2$ , welches im Kalzinator wieder freigesetzt wird. Die Reaktion findet zwar zum größten Teil an der inneren Oberfläche der Partikel statt, ein sehr geringes Anwachsen des Durchmessers ist jedoch gegeben.

Die Proben aus Betriebspunkt P32 am Reaktorboden des Karbonators sind gröber als die Proben in den Umlaufschleusen. Dieser Effekt ist durch die klassierende Wirkung von Wirbelschichten erklärbar. Je nach Fluidisierungsgeschwindigkeit und  $\text{CO}_2$ -Aufnahme der Partikel ist dieser Umstand unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei Versuchspunkten mit niedriger Makeup-Rate ist die notwendige Abzugsmenge am Reaktorboden nicht groß genug für eine kontinuierliche Sorbensentnahme. Dies sorgt für eine lange Verweilzeit des Sorbens in der Entnahmeschnecke und durch den großen Hohlraumanteil für ein Zermahlen der Proben. Dies ist der Grund, weshalb die Größenverteilung der Bodenprobe von Punkt L22 nicht in der Abbildung zu finden ist.

Von besonderem Interesse sind die aus den Reaktoren ausgetragenen Partikel, die zwischen den Reaktoren zirkulieren. Diese repräsentieren die aktiv am CaL-Verfahren teilnehmende Sorbensfraktion und dadurch auch die charakteristische Partikelgrößenverteilung. Die folgenden Untersuchungen konzentrieren sich deshalb auf die Partikelgrößenverteilung der Proben aus den Umlaufschleusen.

Die Untersuchung der Veränderung der Partikelgrößenverteilung ergibt, dass bei beiden Sorbentien eine Verschiebung hin zu kleineren Verteilungen stattfindet. Diese Verschiebung ist sowohl bei der Nutzung von Steinkohle als auch von Braunkohle als Brennstoff zu beobachten.

Die Änderung der stationären Partikelgrößenverteilung des Sorbens für grobe und pulverförmige Steinkohle ist beispielhaft an P12, S13, L42 und L44 in Abbildung 5.8 dargestellt. Die grauen Proben sind jeweils die Proben der Betriebspunkte mit grober Kohle. Es ist zu erkennen, dass speziell bei der Braunkohle die Unterschiede in der Größenverteilung nur sehr gering sind. Die



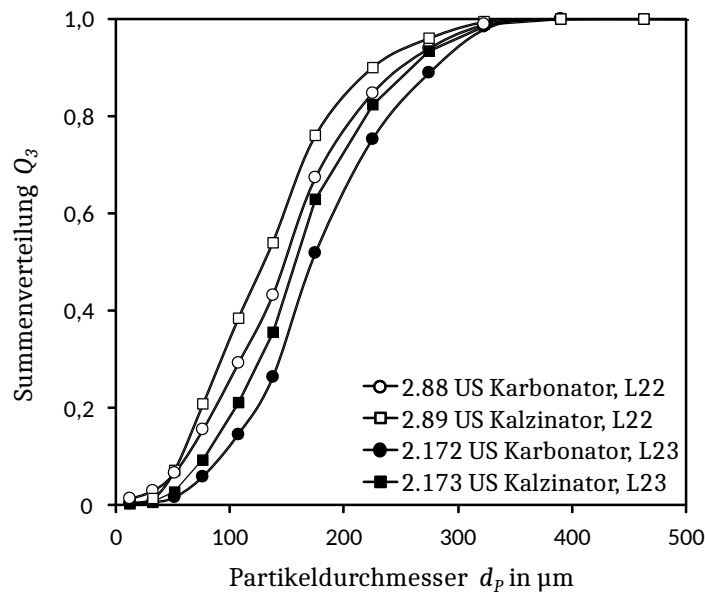
**Abbildung 5.8.:** Änderung der stationären Partikelgrößenverteilung im CaL-Prozess für grobe und pulverförmige Steinkohle aus P12/S13 (a) und grobe und pulverförmige Braunkohle aus L42/L44 (b)

beobachteten Unterschiede lassen sich auch auf die gestiegene Makeup-Rate im Punkt L44 zurückführen. Bei der Steinkohle jedoch ist der Unterschied deutlich erkennbar. Die grobe Kohle ist im Kalzinator nicht vollständig verbrannt und zum Teil nur ausgegast. Übrig bleibt ein Kohlenstoffskelett mit sehr geringer Dichte. Diese Kohlenstoffpartikel werden aus dem Kalzinator ausgetragen und gelangen in den Karbonator.

Weiter sind auch die Aschepartikel der groben Kohle deutlich größer. Auch diese verbleiben zum größeren Teil als bei pulverförmiger Kohle im System. Die Analysen des Sorbens bestätigen diese Vermutung. Durch die größeren Partikel, sowohl der Asche als auch der Kohle im Sorbens, erhöht sich auch die Partikelgrößenverteilung. Dieser Effekt ist umso größer je größer die zugeführten Kohlepartikel sind. Die sehr großen und groben Kohlepartikel besitzen eine sehr geringe Dichte und verbleiben aufgrund ihrer Größe bis zum Ende im Sieb.

Ebenfalls ist es aus den bisher dargestellten Abbildungen 5.7 und 5.8 offensichtlich, dass das Sorbens aus Istein eine größere Abweichung vom frischen Kalkstein zeigt als das aus Messinghausen. Zum einen ist das Sorbens aus Istein etwas weicher als das Sorbens aus Messinghausen. Weiter wird vermutet, dass auch ein grobes Sorbens aus Messinghausen eine größere Änderung der Partikelgrößenverteilung zeigen würde, da auf größere Partikel auch größere Kräfte in der Wirbelschicht einwirken.

Ferner sind in Abbildung 5.9 die Partikelgrößenverteilungen der stabilen Betriebspunkte L22 und L23 dargelegt. Es ist zu erkennen, dass die Verteilung des Sorbens bei sonst gleichen Bedingungen auch vom Betriebspunkt abhängig ist. In diesem Beispiel wurde die Makeup-Rate von 42 auf 60 kg/h von L22 zu L23 erhöht. Der gestiegene Austausch des Sorbens sorgt hier für eine größere Partikelverteilung. Auch andere Parameter wie der Umlauf und die Temperatur können die Korngröße des Sorbens theoretisch beeinflussen. Ein sichtbarer Effekt dieser beiden Parameter konnte jedoch nicht festgestellt werden.



**Abbildung 5.9.:** Partikelgrößenverteilung des Sorbens für L22 und L23

### 5.3.2 Zusammensetzung

Die Zusammensetzung des Sorbens im CaL-Prozess allgemein wird zum größten Teil vom Brennstoff und der Makeup-Rate beeinflusst. Je mehr Verunreinigungen durch den Brennstoff in das Sorbens gelangen, desto größer ist der Anteil an inerten Materialien, die zwischen den Reaktoren zirkulieren und dadurch regelmäßig aufgeheizt werden müssen. Dies erhöht den Energiebedarf im Kalzinator und mindert die  $\text{CO}_2$ -Einbindungsrate im Allgemeinen. Ferner können Anteile wie Schwefel mit dem Sorbens reagieren und aktives  $\text{CaO}$  binden. Allgemein wirkt mehr Makeup den beschriebenen Prozessen entgegen. Aus Kostengründen ist es deshalb vorteilhaft den Einfluss des Brennstoffes genauer zu beurteilen und den Einsatz verschiedener Energieträger abwägen zu können.

Für die Auswertung der Zusammensetzung wurden mehrere hundert ausgewählte Proben analysiert. Die Ergebnisse sind dem Anhang A.4 in den Tabellen A.1 bis A.6 zu entnehmen. Die Probennummern bestehen aus der Kampagnenziffer und einer für jede Kampagne fortlaufender Nummer, welche durch einen Punkt getrennt werden. Die Proben sind in Ihrer Zusammensetzung vorwiegend durch  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaSO}_4$  charakterisiert, enthalten aber auch weitere Bestandteile. Da die Kenntnis der genauen Zusammensetzung der restlichen inerten Bestandteile für das CaL-Verfahren keine zusätzlichen Informationen bietet, werden diese zusammengefasst und als Asche geführt. Zusätzlich zur chemischen Zusammensetzung werden manche Proben auch auf den Kohlenstoffgehalt, die spezifische Partikeloberfläche und das Porenvolumen der Partikel analysiert. Diese Werte sind, falls vorhanden, ebenfalls in den Tabellen im Anhang A.4 mit aufgeführt.

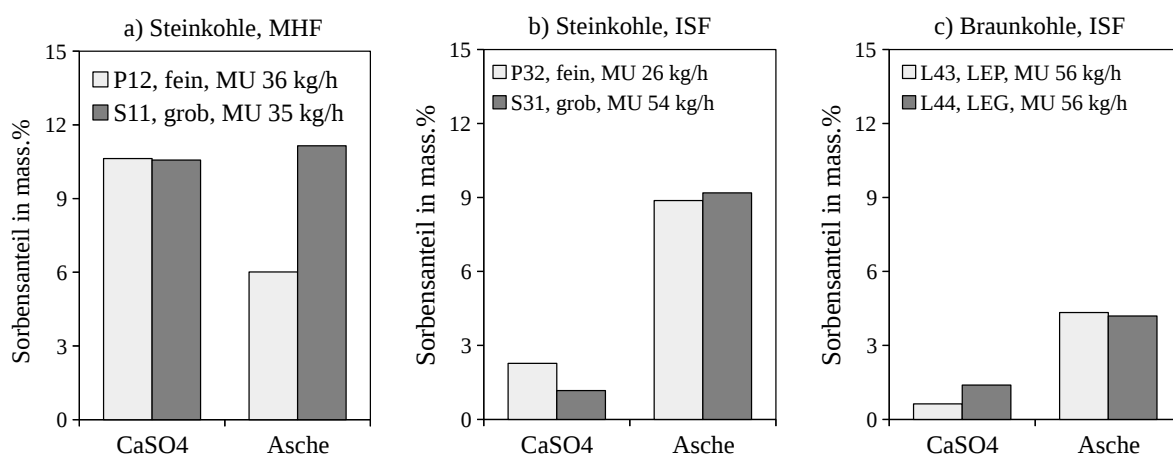
In den Versuchskampagnen werden unterschiedliche Körnungen der gleichen Kohle bei sonst gleichen oder ähnlichen Bedingungen eingesetzt. Der Gehalt an Asche und  $\text{CaSO}_4$  schwankt

je nach verwendeter Kohlekörnung und den Betriebsbedingungen unterschiedlich stark. Den größten Einfluss haben die Makeup-Rate  $MU$ , die Kohlezusammensetzung und die Körnung. Im Folgenden sollen diese einzelnen Parameter näher untersucht werden. Um einen Vergleich der Proben untereinander vereinfachen zu können, werden jeweils Proben nach dem Kalzinator aus Umlaufschleuse 4.5 bzw. 4.4 verwendet.

In Abbildung 5.10 sind ausgewählte Analyseergebnisse beim Einsatz von pulverförmiger bzw. stückiger Steinkohle oder Braunkohle dargestellt. In Abbildung 5.10a wird die Probe 1.276 aus Punkt P12 mit Probe 1.109 des Punktes S11 verglichen. Es fällt auf, dass sich die Asche bei größeren Kohlepartikeln deutlich stärker im Absorbens anreichert. Eine Erklärung ist, dass die durch die Verbrennung im Kalzinator entstehenden Aschepartikel in Abhängigkeit der Korngröße ebenfalls variieren. Das bedeutet, dass der Zyklon bei gröberer Körnung deutlich mehr Asche abtrennt und wieder in den Kreislauf zurückführt.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man ebenfalls bei Betrachtung von Abbildung 5.10b für das Sorbens ISF. Hier sind die Betriebspunkte P32 mit S31 miteinander verglichen. Die zugehörigen Proben sind 3.84 und 3.122. Es wird im Betrieb mit stückiger Kohle im Vergleich zum gemahlenden Pendant ca. das doppelte an Makeup verwendet. Es findet also ein um den Faktor 2 größerer Sorbensaustausch statt. Dementsprechend ist auch der Schwefelanteil im Sorbens bei der gemahlenden Kohle ca. doppelt so hoch. Auch bei der Akkumulation der Asche lässt sich beobachten, dass die Werte mit ca. 9 % zwar ähnlich hoch sind, durch den erhöhten Makeup-Strom bei grober Kohle aber ein deutlich Niedrigerer zu erwarten ist.

Der bei Steinkohle beobachtbare Einfluss der Körnung auf die Akkumulation unerwünschter Nebenprodukte im Sorbens ist bei Braunkohle dementsprechend nicht bzw. nur sehr schwach erkennbar. Bei Vergleich der Proben 4.134 mit 4.145 der Betriebspunkte L43 und L44 in Abbildung 5.10c fällt auf, dass die absoluten Werte an Asche und  $\text{CaSO}_4$  bei unterschiedlichen Braunkohlekörnungen deutlich geringer sind und weniger stark voneinander abweichen als bei unterschiedlichen Steinkohlekörnungen. Eine Erklärung ist, dass auch die Asche der gröberen



**Abbildung 5.10.:** Einfluss unterschiedlicher Kohlekörnungen auf die Zusammensetzung des Sorbens Istein und Messinghausen bei Verwendung von Stein- und Braunkohle

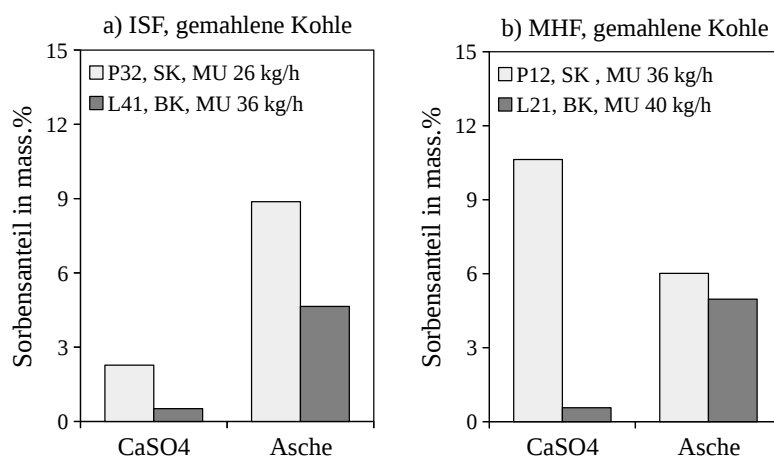
Braunkohle sehr fein ist. Ferner ist es möglich, dass die Asche eine sehr geringe Dichte aufweist. Beide Annahmen führen zu einer Abtrennung der Asche im Zyklon.

In Abbildung 5.11 wird der Einfluss der verschiedenen Kohlen für MHF und ISF bei sonst ähnlichen Bedingungen näher betrachtet. Die genutzten Betriebspunkte sind P32, L41, P12 und L21 mit den Probennummern 3.84, 4.17, 1.276 und 2.59. Es ist erkennbar, dass bei Nutzung der Braunkohle immer ein deutlich reineres Absorbens vorherrscht. Nicht nur die Größe der Kohlepartikel, sondern auch die Zusammensetzung der Kohle selbst beeinflusst das Sorbens sehr stark. Aus diesem Grund werden unterschiedliche Kohlesorten in den CaL-Versuchen verwendet.

Die Zusammensetzung der eingesetzten Kohlesorten ist in Tabelle 3.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die eingesetzte Braunkohle einen deutlich geringeren Schwefelanteil als die Steinkohle aufweist. Der geringere Schwefelgehalt sorgt dafür, dass weniger  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  bei der Verbrennung gebildet und somit nicht vom CaO im Sorbens gebunden wird.

Zusätzlich ist die Aschenzusammensetzung der Braunkohle mit einem hohen Anteil an Kalzium sehr günstig für die direkte Einbindung des Schwefels durch die Asche während der Verbrennung. Ferner wird die Braunkohlenasche im Zyklon weniger vom Gas abgetrennt und verbleibt zu einem geringeren Anteil im Sorbens. In der Folge entsteht bei Verwendung von Braunkohle deutlich weniger Schwefel, welches das Sorbens belastet. Dies führt zu einer deutlich besseren Einbindungsrate bei sonst gleichen Anlagenbedingungen im Vergleich zu Steinkohle.

Bei Nutzung von Steinkohle als Brennstoff schwanken die Werte für  $\text{CaSO}_4$  zum Teil relativ stark. Diese bewegen sich zwischen 1,5 und deutlich über 10 mass.%. Nach Betrachtung von Abbildung 5.12 lässt sich diese Beobachtung erklären. Dort ist für die stationären Punkte P51 bis P56 und L61 bis L66 jeweils eine repräsentative Probe dargestellt. Die Betriebspunkte unterscheiden sich hauptsächlich in den Temperaturen der Reaktoren und dem Umlauf. Wichtig ist hierbei die Temperatur des Kalzinators. In Abbildung 5.12a ist zu erkennen, dass bei den



**Abbildung 5.11.:** Einfluss unterschiedlicher Kohlearten auf die Zusammensetzung des Sorbens Istein und Messinghausen bei Verwendung von Stein- und Braunkohle



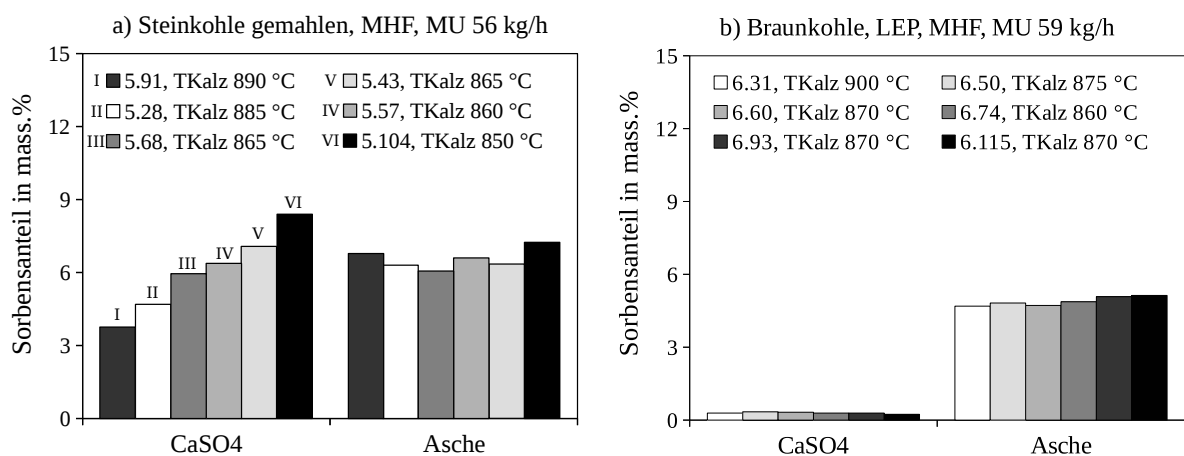
Proben mit dem niedrigsten  $\text{CaSO}_4$ -Werten die höchsten Kalzinatortemperaturen vorliegen. Das durch die Verbrennung entstehende  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{SO}_3$  wird, wie in Kapitel (2.2.6) beschrieben, bei höheren Temperaturen deutlich schlechter vom Absorbens zu  $\text{CaSO}_4$  gebunden. Dies ist einerseits gut für die Aktivität des Sorbens, andererseits schlecht für den erzeugten  $\text{CO}_2$ -Strom. Durch den höheren Gehalt an  $\text{SO}_2$  ist unter Umständen eine aufwendigere und damit teurere Gasnachbehandlung notwendig.

Sowohl bei der Braun- als auch der Steinkohle ändert sich der Aschegehalt bei sonst gleichen Bedingungen jedoch nicht. Das bedeutet, dass die Temperaturen im Kalzinator niedrig genug sind, um eine zusätzliche Agglomeration der Asche zu vermeiden. Vielmehr ist der Abscheidegrad des Zyklons und damit auch die Fluidisierungsgeschwindigkeit des Reaktors für die Akkumulation der Asche bestimmend.

Die bei Steinkohle beobachtbare Abhängigkeit von der Kalzinatortemperatur ist bei Braunkohle nicht gegeben. Hier ist die Schwefeleinbindung durch die Asche dominierend. Die restliche Schwefeloxidkonzentration ist nur noch sehr gering. Dadurch ist auch die Temperaturabhängigkeit der  $\text{SO}_2$ -Einbindung vernachlässigbar.

Bei Betrachtung der  $\text{CO}_2$ -Einbindungsrate  $E_{\text{Karb}}$  in Abhängigkeit der Schwefelkonzentration im Sorbens ergibt sich ein widersprüchliches Bild. Einerseits ist die Abscheidung bei sonst gleichen Bedingungen für Braunkohle immer etwas besser als bei Nutzung von Steinkohle im Kalzinator. Andererseits sind die Werte von  $E_{\text{Karb}}$  bei niedrigeren  $\text{CaSO}_4$ -Gehalten nicht besser als bei Hohen. Hier liegt die Vermutung nahe, dass der Einfluss der Kalzinatortemperatur und der Einfluss des Schwefels einen gegenläufigen Effekt auf die Sorbensaktivität haben. Je höher die Temperatur im Kalzinator ist, desto geringer ist der  $\text{CaSO}_4$ -Gehalt. Gleichzeitig erhöht sich jedoch die Versinterung des Sorbens.

Bei Abwägung der Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Kohlesorten überwiegen die Vorteile der Braunkohle leicht gegenüber der Steinkohle. Bei der Wahl des Brennstoffes einer kom-



**Abbildung 5.12.:** Einfluss der mittleren Kalzinatortemperatur  $T_{\text{Kalz}\varnothing}$  auf die Zusammensetzung des Sorbens bei Verwendung von Stein- und Braunkohle



---

merziellen CaL-Anlage wird wahrscheinlich die Verfügbarkeit den ausschlaggebenden Faktor darstellen. Denn sowohl mit Braun- als auch mit Steinkohle lässt sich eine konstant hohe CO<sub>2</sub>-Einbindungsrate erzielen. Zu bevorzugen ist daher immer der wirtschaftlichere Brennstoff. Bei der Betriebsweise des Kalzinators wird wahrscheinlich eine hohe SO<sub>2</sub>-Einbindung und damit möglichst geringe Temperaturen den Vorzug erhalten. Die Kosteneinsparungen durch den geringeren Brennstoff- und O<sub>2</sub>-Bedarf sind hier dominierend.

Des Weiteren ist im Anlagenbetrieb und bei der Auswertung aufgefallen, dass sich mit gröberen Kohlepartikeln der Ausbrand der Kohle verringert hat. Je größer die Partikel sind, desto länger benötigt die Kohle um eine vollständige Verbrennung zu erreichen. Bei sonst ähnlichen Bedingungen findet ab einer gewissen Partikelgröße ein signifikanter Kohleaustrag und Transport in den Karbonator statt. Dort wird die Kohle teilweise verbrannt. Dies führt zu einem unerwünschten Wärme- und CO<sub>2</sub>-Eintrag im Karbonator, was eine geringere Einbindungsrate bedingt. Durch die interne Zirkulation im Kalzinator wird die Verweilzeit durch Erhöhung des Inventars vergrößert. Dadurch kann der Ausbrand grober Kohle verbessert werden.

Ferner ist der Ausbrand durch einen für die jeweilige Kohle geeigneten Reaktorquerschnitt beeinflussbar. Ein größerer Reaktorquerschnitt führt zu einer geringeren Gasgeschwindigkeit im Reaktor. Die Verweilzeit wird dadurch vergrößert. Je größer die Kohlepartikel sind, desto größer sollte der Querschnitt gewählt werden. Es wird erwartet, dass eine Erhöhung des Kalzinatorquerschnittes von 400 auf ca. 500 mm ausreicht, um einen vollständigen Ausbrand in der Versuchsanlage zu gewährleisten. Aufgrund der großen Investitionskosten wurde dies jedoch nicht umgesetzt.

---

### 5.3.3 Oberfläche

---

Als charakteristische Größe für die Aktivität des Sorbens spielt auch die spezifische Oberfläche der Partikel eine wichtige Rolle für den CaL-Prozess. Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe der BET-Analyse durch die Berechnung der Oberfläche mittels Gasadsorption. Diese wurde nach den Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller benannt, welche das Modell erstmals publizierten [26]. In den Tabellen A.1 bis A.6 im Anhang sind die Ergebnisse der BET-Messung dargestellt. Von Interesse sind jeweils die Messwerte des umlaufenden Sorbens. Dies entspricht den Proben aus der Umlaufschleuse nach dem Karbonator 4.1 und nach dem Kalzinator 4.5 bzw. 4.4.

Bei Vergleich der Proben nach Karbonator und nach Kalzinator fällt auf, dass die Werte nach dem Kalzinator im Normalfall etwas größer ausfallen als nach dem Karbonator. Sie liegen jedoch immer in vergleichbaren Größenordnungen. Dies ist mit der Theorie im Einklang, dass die spezifische Oberfläche durch die Kalzinierungsreaktion zunimmt. Durch die vergleichsweise niedrige CO<sub>2</sub>-Beladung des Sorbens entspricht der gemessene Unterschied eine erwartbare Größenordnung. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erhalten, werden im Folgenden nur noch Werte nach dem Kalzinator betrachtet.

Die spezifische Oberfläche aus Kampagne 1 schwankt zwischen Werten von 1,3 und 2,3 m<sup>2</sup>/g. Ähnlich sind auch die Werte aus Kampagne fünf zwischen 1,15 und 1,33, bei der mit MHF und Steinkohle vergleichbare Bedingungen vorherrschen. Diese Werte sind durchaus mit denen des

---

indirekt beheizten CaL-Prozesses mit 1,35 und 2,25 m<sup>2</sup>/g nach dem Karbonator vergleichbar. Da dort ebenfalls das Sorbens MHF genutzt wurde, ist ein direkter Vergleich hier zulässig. Die höheren Temperaturen im Kalzinator und der Einfluss der Verunreinigungen scheinen also nur einen geringen Effekt auf die spezifische Oberfläche zu haben. Bei Betrachtung der BET-Messwerte aus den Braunkohlekampagnen zwei und sechs fällt auf, dass die spezifische Oberfläche von 0,47 bis 0,86 m<sup>2</sup>/g signifikant kleiner ausfällt. Da die Sulfatierung speziell bei den Betriebspunkten mit Braunkohle äußerst gering ist, kann diese als Ursache für die geringere spezifische Oberfläche ausgeschlossen werden.

Gegen die Auswirkung der Temperatur spricht die Beobachtung, dass Probe 6.31 des Betriebspunktes L61 die höchsten Kalzinatortemperaturen aufweist, gleichzeitig aber auch die höchste spezifische Oberfläche besitzt. Ferner zeigen die Betriebspunkte mit Braunkohle bei vergleichbaren Bedingungen eine etwas höhere CO<sub>2</sub>-Einbindung als bei Nutzung von Steinkohle. Im Allgemeinen ist jedoch zu erwarten, dass die theoretische Sorbensaktivität umso größer ist, je größer auch die spezifische Oberfläche ist. Die vorliegenden Oberflächenmessungen stehen demnach mit der Theorie im Widerspruch.

Die spezifische Oberfläche der Wärmeübertragerproben und der Filterproben ist zum Teil signifikant größer als die des umlaufenden Sorbens. Grund dafür ist der wesentlich größere Feinanteil. Ein Teil des feinen Anteils des Sorbens wird direkt im Zyklon ausgetragen, bevor es durch die Kalzinierungs- und Karbonisierungszyklen zu einer Deaktivierung kommen kann. Die Änderungen und Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung der einzelnen Proben werden in Kapitel (5.3.1) näher betrachtet.

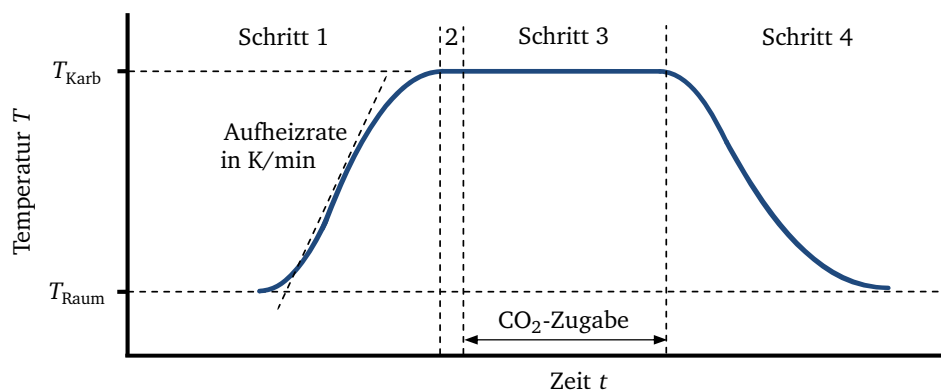
Von einem großen Einfluss des Brennstoffes auf die spezifische Oberfläche ist durch die vorliegenden Messwerte auszugehen. Ferner hat mit einer sehr großen Wahrscheinlichkeit die Sulfatierung jedoch keinen Einfluss. Denn ein Grund für die gute Aktivität des Sorbens bei Feuerung mit Braunkohle ist der geringe Gehalt an Schwefel. Die Frage, warum die spezifische Sorbensoberfläche mit Braunkohle sehr viel geringer als mit Steinkohle ist, kann hier nicht geklärt werden. Zum einen ist die Anzahl der ausgewerteten Proben nur gering, zum anderen liegen für das Sorbens ISF noch keine belastbaren Daten vor. Durch mehrere Messungen des spezifischen Volumens der Proben von Kampagne drei und vier lässt sich auch der Einfluss des Sorbens besser erörtern. Des Weiteren sind weitergreifende Untersuchungen unter anderem mit dem Mikroskop notwendig um die genauen Einflüsse auf die Sorbensstruktur zu ergründen.

---

#### 5.3.4 Aktivität

---

Die Aktivität des Sorbens besitzt einen direkten Einfluss auf die Absorptionseffizienz. Sie wird hauptsächlich von der Kalksteinstruktur und den Betriebsbedingungen geprägt. Die Definition und Ermittlung der Aktivität kann mit unterschiedlichen Verfahren durchgeführt werden. Am häufigsten wird in der Literatur der Übergangswert zwischen dem kinetik- und diffusionsgesteuerten Bereich  $X_{mittel}$  verwendet. Bei der Bestimmung dieses Wertes werden im Labormaßstab ein oder mehrere Zyklen der Kalzinierung und Karbonisierung durchgeführt und die jeweilige Gewichtsveränderung des Sorbens gemessen. In der Literatur existieren mehrere Aktivitätsun-



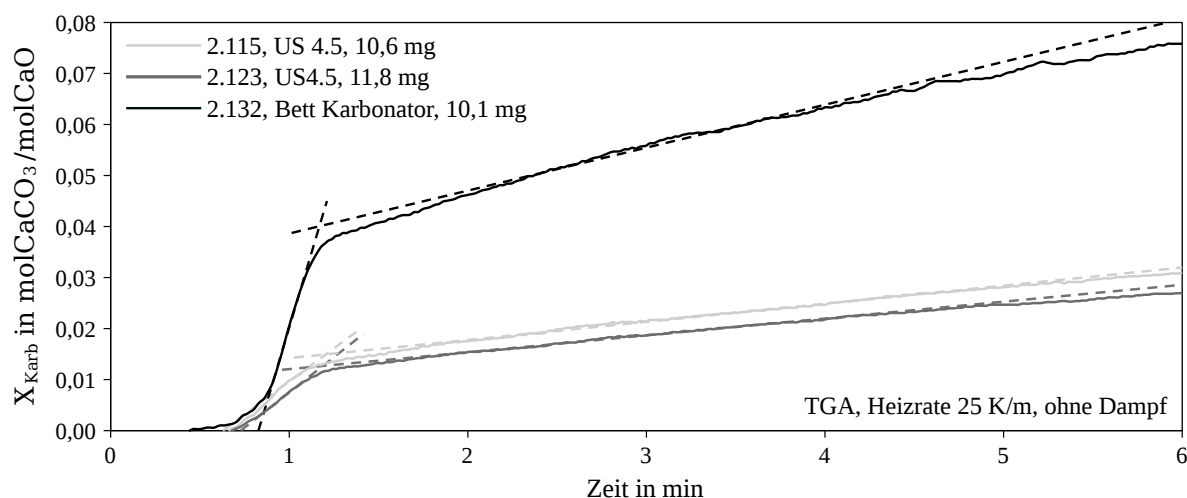
**Abbildung 5.13.:** Testablauf für die Untersuchung der Restaktivität von Sorbensproben in der TGA und einer Laborwirbelschicht

tersuchungen unterschiedlicher Kalkstein- und Dolomitproben [100, 64]. Um Vergleichbarkeit gewährleisten zu können, wird die oben aufgeführte Definition auch im Folgenden angewandt und die  $\text{CO}_2$ -Aufnahmefähigkeit ausgewählter Proben im Labormaßstab näher untersucht.

Zunächst werden Versuche in einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) durchgeführt. Hierzu wird die Masse einer Probe beim Durchlaufen einer eingestellten Temperaturkurve kontinuierlich bestimmt. Gleichzeitig kann die Zusammensetzung der Gasatmosphäre verändert werden, um chemische Reaktionen zu verhindern oder hervorzurufen. Die TGA besteht dementsprechend aus einem Ofen, einer Feinwaage und Vorrichtungen die gewünschte Atmosphäre einzustellen. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen werden mit Hilfe einer *STA449 F3 Jupiter* der Firma Netzsch durchgeführt. Die elektronische Kompensationswaage ist zur Gruppe der Ultra-Mikro Thermowaagen zuzurechnen und besitzt eine Auflösung von  $0,1 \mu\text{m}$  [110]. Das Testprotokoll ist in Abbildung 5.13 angegeben.

Für die Untersuchung werden Proben aus dem Kalzinator unter inerter Atmosphäre in Schritt 1 von Raumtemperatur auf ca.  $650^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Aufheizrate der TGA beträgt 10 bis 25 K/m. Nach einer kurzen Haltephase in Schritt 2 wird die Probe mit einem Rauchgasgemisch in Schritt 3 beaufschlagt. Die Massenänderung über die Zeit wird über eine integrierte Feinwaage aufgezeichnet. Daraus wird die  $\text{CO}_2$ -Konversionsrate berechnet. Es folgt mit Schritt 4 die Abkühlphase unter inerter Atmosphäre. Zu beachten ist, dass der gemessene Wert der Aktivität im  $(n+1)$ ten Zyklus entspricht. Der Messwert ist somit systematisch geringer als die wahre Aktivität im stationären Prozess, die durch kontinuierliche Makeup-Zugabe beeinflusst wird.

In Abbildung 5.14 sind die Konversionsraten  $X_{\text{Karb}}$  ausgewählter Proben für den Betriebspunkt L22 in der TGA dargestellt. Es ist zu erkennen, dass unterschiedliche Proben desselben Betriebspunktes zu abweichenden Ergebnissen führen können. In genanntem Beispiel sind dies Werte von ca. 0,012, 0,015 und 0,04. Weitere Untersuchungen führen zu dem Ergebnis, dass die Geradensteigung der kinetikkontrollierten Reaktion umso flacher verläuft je größer die verwendete Probenmasse ist. Sehr geringe Probenmassen liefern jedoch Ergebnisse mit relativ hoher Schwankungsbreite. Der vergleichsweise hohe Wert für die Probe aus dem Bett des Karbonators lässt sich dadurch erklären, dass die Entnahmeschnecke den Kalkstein bei der Entnahme zum



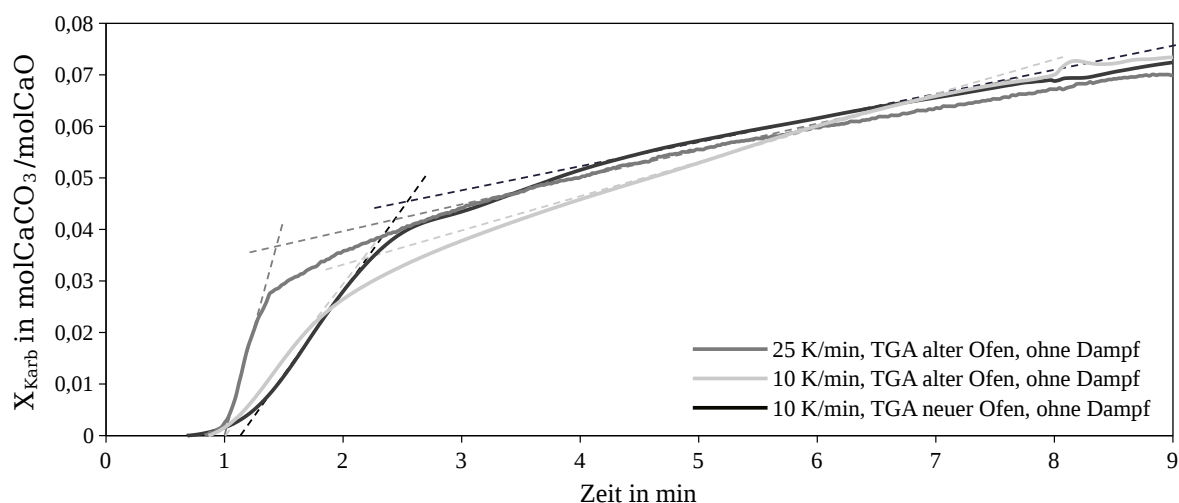
**Abbildung 5.14.:** Konversionsrate ausgewählter Proben aus Betriebspunkt L22 mit TGA

Teil zermahlen hat. Dadurch werden die Partikel kleiner und die Oberfläche vergrößert sich. Für eine realistische Aktivitätsuntersuchung sind demnach ausschließlich die Proben aus den Umlaufschleuse 4.5 bzw. 4.4, nutzbar.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit einer üblichen TGA ergeben sehr geringe  $\text{CO}_2$ -Aufnahmefähigkeiten. Rechnerisch sind die gemessenen  $\text{CO}_2$ -Einbindungsraten damit zum Teil nicht möglich. Mögliche Erklärungen sind die fehlende Durchmischung des Sorbens und das Fehlen von Dampf. Aus diesem Grund wurde die TGA mit einem Dampfmodul nachgerüstet. Der Ofen mit Dampfmodul beherrscht jedoch nur eine Aufheizrate von ca. 10 K/min.

Das Ergebnis von Vergleichsmessungen der beiden Öfen mit Probe 1.276, unterschiedlichen Heizraten und mit Dampfzugabe ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Ergebnisse jeweils stark unterschiedlich ausfallen. Es ergeben sich Werte für  $X_{\text{mittel}}$  zwischen 3,4 und 4,5 %. Mit dem Ofen ohne Dampfzudosung wird zu Beginn der  $\text{CO}_2$ -Eindösung eine deutlich größere Umsetzung als mit dem neuen Ofen gemessen. Dies kann damit erklärt werden, dass der alte Ofen eine deutlich kürzere Vormischstrecke besitzt. Dies bedeutet, dass das einströmende  $\text{CO}_2$  auf dem Weg von der Entnahmeflasche bis zum Ofen deutlich weniger Volumen verdrängen muss als mit dem neuen Ofen. Das einströmende  $\text{CO}_2$  erreicht folglich erst später und mit zunächst geringerer Konzentration den Ofen. Die Tests mit dem nachgerüsteten Ofen ergeben, dass die absolut gemessenen Sorbensaktivitäten im Durchschnitt mit dem alten Ofen vergleichbar sind. Dadurch ist es nun möglich die Untersuchungen mit Dampf fortzuführen.

Festzuhalten ist jedoch, dass die per TGA messbare Aktivität sich je nach Ofen und Aufheizrate unterscheidet. Hinzu kommt weiterhin der Einfluss der Probenmasse und die Unsicherheit durch die geringe Probenmenge. Weitere Tests mit der TGA ergeben, dass auch die Geometrie des Probenträgers einen Einfluss auf das Ergebnis hat. Je unzugänglicher die Probenträgergeometrie zum umfließenden Gasstrom geformt ist, desto geringer sind die gemessenen Aktivitäten. Diese Ergebnisse erhärten die Vermutung, dass der Kontakt der Probenpartikel mit der Atmosphäre nicht groß genug ist, um die Bedingungen einer Wirbelschicht nachzubilden. Die innen

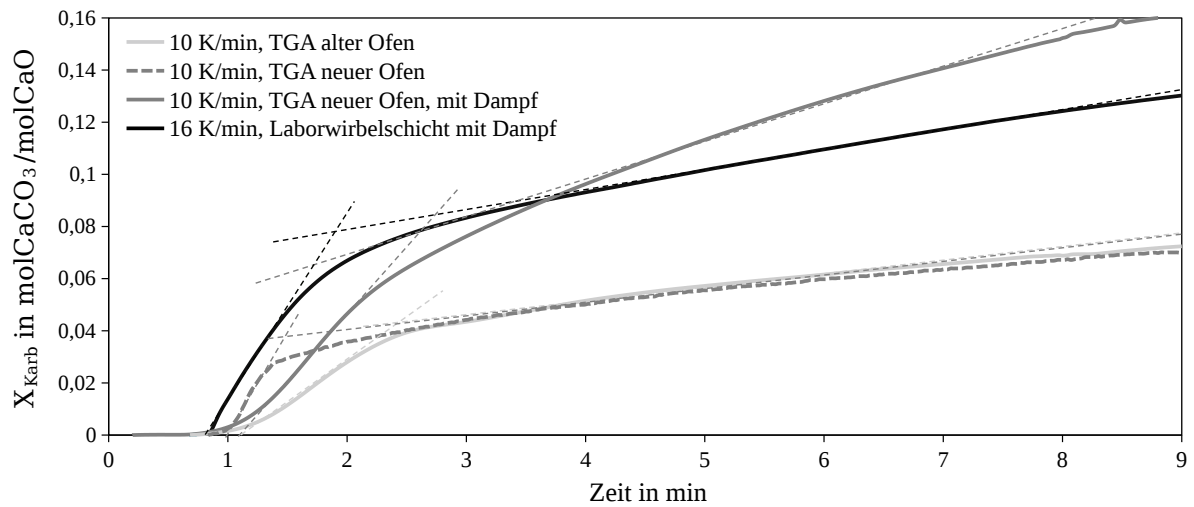


**Abbildung 5.15.:** Vergleich des Einflusses der TGA-Öfen und der Aufheizrate auf die Aktivität von Probe 1.276

liegenden Partikel kommen schlechter in Kontakt mit dem  $\text{CO}_2$ , was zu einem systematischen Fehler der schnellen Reaktion führt. Eine realistische Messung von  $X_{\text{mittel}}$  des aktiven  $\text{CaO}$ -Anteils ist mit Hilfe einer konventionellen TGA demnach nur annähernd möglich. Der Wert der absoluten Konversion lässt sich jedoch gut abbilden.

Da die TGA für die Messung von  $X_{\text{mittel}}$  nur näherungsweise möglich ist, werden Vergleichsuntersuchungen mit der Laborwirbelschicht (vergleiche Kapitel 3.4.2) durchgeführt. Messungen mit der Wirbelschicht sind sehr aufwendig und benötigen eine große Probenmasse. Die Abkühlzeit benötigt im Gegensatz zur Aufheizphase zwischen 5 und 8 Stunden. Nach jedem Durchlauf wird der Reaktor von unten demontiert, geleert und gesäubert. Danach wird alles wieder montiert und neu mit Dämmwolle eingekleidet. Eine übliche Probe aus einer Umlaufschleuse besitzt ca. 500 g. Nach Teilung und Versandt für die Analyse der Zusammensetzung ist davon ungefähr die Hälfte am Institut für weitere Analysen verblieben. Die notwendige Probenmasse für Messungen in der Wirbelschicht von einigen 100 g erlaubt bei Fehlern keinen oder nur einen weiteren Durchlauf bis die Probe aufgebraucht ist.

In der Laborwirbelschicht ist es möglich, sowohl Dampf,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  zu vorbestimmten Zeitpunkten hinzuzugeben. Eine Aufheizrate zwischen 15 und 20 K/min ist hier möglich. Es wird dasselbe Testprotokoll aus Abbildung 5.13 verwendet. Eine Verwiegung auf wenige Gramm genau ist vorgesehen aber aufgrund thermischen Spannungen noch nicht realisierbar. Die Bestimmung der Aktivität erfolgt deshalb mit Hilfe der Gasanalyse. Das in den Reaktor eingedüste  $\text{CO}_2$  wird zeitlich versetzt mit den Werten der Gasanalyse verglichen. Die Differenz wird vom Sorbens eingebunden. Da die Gasmessung das eingedüste  $\text{CO}_2$  erst mit einer gewissen Verzögerung messen kann und die Abtastrate mit 5 s sehr grob ist, ist die Messung mit großen Unsicherheiten versehen. Durch die geringe Abtastrate ist der Start, ab dem das  $\text{CO}_2$  aufaddiert wird, nicht exakt feststellbar. Es wird daher erwartet, dass die im Laborwirbelschichtreaktor gemessene Aktivität im Durchschnitt geringer ausfällt als der wahre Wert.



**Abbildung 5.16.:** Vergleich von Aktivitätsmessungen von Probe 1.276 aus TGA mit Dampf und einer beheizten Laborwirbelschicht

Eine Vergleichsmessung der Laborwirbelschicht mit Ergebnissen aus der TGA ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Ergebnisse darin zeigen, dass die kinetikkontrollierte Reaktion im Wirbelschichtreaktor deutlich schneller als in der TGA abgebildet werden kann. Dennoch sind die Werte von  $X_{mittel}$  durchaus ähnlich. Die für den Betriebspunkt P12 gemessenen Werte der mittleren Aktivität liegen sowohl mit der TGA als auch mit dem Wirbelschichtreaktor bei ca. 0,08. Die TGA ist demnach für realistische Untersuchungen von  $X_{mittel}$  unter gewissen Umständen geeignet. Voraussetzung hierzu ist die Eindüsung von Dampf und eine möglichst kurze Vormischstrecke der Gase. Dadurch wird insbesondere der kinetikkontrollierte Teil besser abgebildet. Die Werte sind deutlich größer als bei ähnlichen CaL-Versuchen in der Literatur [121].

In Tabelle 5.2 sind weitere Messergebnisse der Aktivität aus der TGA mit Dampf und Ergebnissen des Laborwirbelschichtreaktors aufgezeigt. Wenn vorhanden, ist auch die spezifische Oberfläche der Probe durch BET-Messung mit dargestellt. Die Ergebnisse liegen in einem Bereich zwischen 0,4 und 1,05 für  $X_{mittel}$ . Es fällt auf, dass die TGA mit Dampf die mittlere Aktivität der Laborwirbelschicht entweder bestätigt oder leicht unterschätzt. Durch die beschriebenen Messfehler ist zu erwarten, dass die Werte der Wirbelschicht den wahren Wert nicht überschätzen. Es ist daher davon auszugehen, dass auch die Messergebnisse aus der TGA den wahren Wert der Aktivität unterschätzen. Ferner fällt auf, dass die Aktivität der Proben 1,276 und 2,173 mit 0,08 jeweils denselben Wert besitzen, wohingegen die Oberflächenmessungen mit 0,71 und 1,31 m<sup>2</sup>/g sehr stark voneinander abweichen. Aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten wird an dieser Stelle auf eine weitere Betrachtung dieser Feststellung verzichtet.

Es lässt sich pauschal sagen, dass bisher in der Literatur vorgestellte Werte von  $X_{mittel}$  nicht uneingeschränkt miteinander vergleichbar sind. Dies liegt an sehr vielen unterschiedlichen Einflussfaktoren auf die Messergebnisse und die nicht vollständigen Informationen dieser in Verbindung mit den präsentierten Werten. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, ist un-

**Tabelle 5.2.:** Bestimmung der Aktivität  $X_{mittel}$  mit Hilfe einer TGA und einer Laborwirbelschicht und Vergleich mit der inneren Sorbensoberfläche

Probennummer	$X_{mittel}$ [mol <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> /mol <sub>CaO</sub> ]		BET m <sup>2</sup> /g
	TGA+Dampfmodul	Laborwirbelschicht	
1.176	0,08		
1.276	0,08	0,08	1,31
2.173	0,08	0,08	0,73
2.208	0,09		
3.84	0,04		
3.131	0,1	0,105	
4.96	0,05	0,06	
4.313	0,06		

ter anderem die Angabe der Apparatur, der Messstrecke, der Probenmasse und der Heizrate notwendig. Auch der verwendete Tiegelhalter und das Volumen der Apparatur haben einen Einfluss. Im Idealfall sollte der Einfluss zwar gering sein, die vorliegenden Messwerte deuten jedoch auf nicht vernachlässigbare Effekte der genannten Parameter hin. Weiter liegt auch die Anpassung der Geraden an die Messkurve im Ermessen des Auswerter und ist zum Teil manipulierbar. Ferner sind die vorliegenden Ergebnisse mit Proben von stationären Punkten gemessen worden. Dies führt durch Deaktivierung zu geringeren Aktivitätswerten als bei Proben aus sehr kurzen CaL-Versuchen. Dadurch ist bei einem Vergleich mit Werten aus der Literatur Vorsicht geboten.

Eine abschließende Bewertung der gemessenen Aktivitäten ist aufgrund der nicht vollständigen Datenlage nicht möglich. Der maximale Wert der Aktivität nähert sich bei den vorgestellten Ergebnissen bereits der theoretischen Aktivität nach unendlich vielen Zyklen aus Abbildung 3.10 von ca. 0,2 an. Offenkundig kann der gemessene Wert aufgrund des stetigen Sorbensaustausches durch Makeup und Abzug theoretisch auch den Wert von 0,2 überschreiten. Das Erreichen dieser Marke ist jedoch ein Indiz, dass die Messungen mit Dampf brauchbare Ergebnisse erzielen. Aufgrund der ungenauen Gasmessung im Laborwirbelschichtreaktor und der langen Vormischstrecke bei der TGA ist der gemessene Wert mit großer Wahrscheinlichkeit etwas zu gering.

Es ist angeraten, weitere Untersuchungen mit dem Wirbelschichtreaktor und der TGA mit Dampf in einer anschließenden Arbeit durchzuführen. Aufgrund des enormen Aufwandes einer Messung mit der Wirbelschicht sind nur wenige Versuchsreihen durchgeführt worden. Auch die Messungen mit der TGA benötigen mehrere Stunden. Ferner sind noch Verbesserungen denkbar. Zum einen ist es möglich eine deutlich höher auflösende Gasanalyse einzusetzen. Zum anderen ist es sinnvoll den Einfluss der Vormischstrecke näher zu betrachten. Denkbar ist beispielsweise der Einsatz eines Korrekturfaktors oder ein Umbau der TGA, um die Vormischstrecke zu verkürzen.



---

## 5.4 Modellbildung

---

In der Literatur existieren mehrere Modellansätze, die für die Auslegung und Skalierung des CaL-Prozesses entwickelt wurden. Diese greifen mehrere Absorbens- und Verfahrensparameter auf und versuchen diese in einem Parameter, der aktiven Raumzeit  $\tau_{aktiv}$  zu vereinen. Häufig werden Versuchsergebnisse mit Hilfe des von Alonso et al. [8] vorgestellten und Charitos et al. [33, 32, 31] weiterentwickelten Modells vorgestellt und diskutiert. Um eine Vergleichbarkeit herstellen zu können, wird der grundlegende Modellansatz und die wichtigsten Zusammenhänge im Folgenden kurz skizziert. Die auf der aktiven Raumzeit basierenden Versuchsergebnisse folgen in den nächsten Abschnitten. Auf diesem Modell aufbauende Arbeiten wie die von Ortiz et al. [117] oder alternative Ansätze wie die von Romano et al. [124] werden hier aufgrund der mangelnden Vergleichsmöglichkeit nicht weiter berücksichtigt.

Grundlegend basiert das Modell auf Schließung der  $\text{CO}_2$ -Bilanz im Karbonator. Während eines konstanten Betriebspunktes wird das im Karbonator eingebundene  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CaCO}_3$  im Feststoff umgesetzt. Das aus der Gasphase abgetrennte  $\text{CO}_2$  ist demnach gleich dem mit  $\text{CaO}$  reagierenden  $\text{CO}_2$ . Deshalb gilt für die  $\text{CO}_2$ -Molenbilanz folgende Gleichung [15, 33, 32]:

$$F_{\text{CO}_2, \text{Gas}} = F_{\text{CO}_2, \text{Feststoff}} \quad (5.2)$$

$$E_{\text{Karb}} F_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{ein}} = F_{\text{Ca}, \text{aktiv}} \left( \frac{dX}{dt} \right) \quad (5.3)$$

Der Molenstrom  $F_{\text{Ca}, \text{aktiv}}$  in Gleichung (5.3) stellt die Anzahl der aktiven Kalzium-Atome dar, welche in den Karbonator gelangen, und  $\left( \frac{dX}{dt} \right)$  die Reaktionsrate der Partikel im Karbonator. Das  $\text{CO}_2$ , welches aus der Gasphase abgeschieden wird, kann gemäß Gleichung (3.5) durch die Gaskonzentrationsmessungen am Eintritt und Austritt des Karbonators berechnet werden.

Bei Annahme eines idealen Reaktors mit perfekter Durchmischung und einer alleinig stattfindenden durch Kinetik kontrollierten Reaktion des  $\text{CO}_2$  mit dem Sorbens lässt sich sowohl der aufgenommene  $\text{CO}_2$ -Anteil im Sorbens  $\left( \frac{dX}{dt} \right)$  als auch der aktive Ca-Anteil berechnen [8, 33, 32]:

$$\left( \frac{dX}{dt} \right) = k_S \varphi X_{\text{kin}} \overline{(c_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{ein}} - c_{\text{CO}_2, \text{GGW}})} \quad (5.4)$$

$$F_{\text{Ca}, \text{aktiv}} = F_{\text{Ca}} \left[ 1 - e^{-t^* / \left( \frac{n_{\text{Ca}}}{F_{\text{Ca}}} \right)} \right] \quad (5.5)$$

Die kalksteinspezifische Reaktionsrate  $k_S$  und der Gas-Feststoff-Kontaktfaktor  $\varphi$  können aus der Literatur entnommen werden. Für Kalkstein wird eine übliche Reaktionsrate von ca. 0,45 1/s und für den Kontaktfaktor ein Wert zwischen 0,6 und 0,8 bei turbulenten Wirbelschichten angegeben [63, 31].  $k_S$  wird üblicherweise in TGA-Versuchen experimentell bestimmt.  $\varphi$  dient als Anpassungsparameter und wird geschätzt. Die durchschnittliche Konversion im durch Kinetik



kontrollierten Teil wird durch  $X_{mittel}$  beschrieben. Der Anteil an reagierendem Ca wird durch eine exponentielle Zerfallsgleichung bestimmt. Die Zerfallskonstante  $t^*$  stellt die charakteristische Zeit der Karbonisierungsreaktion dar [33].

$$t^* = \frac{X_{mittel} - X_{Kalz}}{k_S \varphi X_{kin} (c_{CO_2, Karb, ein} - c_{CO_2, GGW})} \quad (5.6)$$

Der molare Kalziumstrom  $F_{Ca}$  aus Gleichung (5.5) wird mit Hilfe des zirkulierenden Sorbens zwischen den Reaktoren  $\dot{m}_S$  ermittelt. Die Messwerte stammen aus den Analysen der regelmäßig vorgenommenen Sorbensproben. Bei konstanten Betriebsbedingungen kann der Sorbensumlauf sowohl aus der volumetrischen Kennlinie der Förderschnecke als auch aus der Zusammensetzung der Proben und den Gasanalysen berechnet werden:

$$F_{Ca} = \frac{\dot{m}_S (1 - x_{Asche})}{M_{Ca}} \quad (5.7)$$

In Gleichung (5.7) beschreibt  $x_{Asche}$  den Anteil der Stoffe im Sorbens die nicht als CaO oder  $CaCO_3$  vorliegen und  $M_{Ca}$  die Molmasse des im Absorbens enthaltenen Kalziums. Setzt man die Gleichungen (5.7), (5.5) und (5.4) in Gleichung (5.3) ein, sind viele wichtige Betriebsparameter des CaL-Prozesses durch das Modell miteinander verbunden.

$$E_{Karb} F_{CO_2, Karb, ein} = \frac{\dot{m}_S (1 - x_{Asche})}{M_{Ca}} \left[ 1 - e^{-t^* / \left( \frac{n_{Ca}}{F_{Ca}} \right)} \right] k_S \varphi X_{kin} (c_{CO_2, Karb, ein} - c_{CO_2, GGW}) \quad (5.8)$$

Der linke Teil repräsentiert den molaren Fluss des  $CO_2$ , welches der Gasphase entstammt und der rechte Teil das molare als Feststoff gebundene  $CO_2$ . Die Absorptionsrate selbst ist nach [32] abhängig von der Raumzeit  $\tau$ . Diese ist definiert durch die Molmenge der Ca-Atome und dem molaren  $CO_2$ -Strom im Karbonator.

$$\tau = \frac{n_{Ca}}{F_{CO_2}} \quad (5.9)$$

Da nicht alle vorhandenen Ca-Atome mit dem  $CO_2$  reagieren, wird mit Hilfe eines Faktors  $f_{aktiv}$  der aktive CaO-Anteil ermittelt. Dieser wurde von Abanades et al. als mittlere Reaktionsrate der Partikel bei konstanten Bedingungen ( $X_{max} - X_{Karb}$ ) definiert und erfolgreich angewandt [2]. Das Inventar wird dadurch in drei Teile unterteilt. Dem Anteil an bereits durch  $CO_2$  gebundenem CaO, dem Anteil des außerhalb durch Kinetik kontrollierten Reaktionsteil teilnehmendem CaO,  $n_{Ca}(1 - X_{max})$  und dem aktiven Anteil  $n_{Ca}f_{aktiv}$ . Die aktive Raumzeit  $\tau_{aktiv}$  ist demnach wie folgt definiert [2]:

$$\tau_{aktiv} = f_{aktiv} \tau = (X_{max} - X_{Karb}) \frac{n_{Ca}}{F_{CO_2}} \quad (5.10)$$

---

## 5.5 Bilanz der CaL-Versuche

---

Vor der Auswertung der Ergebnisse wird zunächst überprüft, ob die Bilanzen für den Umlaufmassenstrom  $\dot{m}_{Umlauf}$  und die CO<sub>2</sub>-Bilanz im Karbonator erfüllt werden. Durch Überprüfung der Massenbilanz für  $\dot{m}_{Umlauf}$  mit der Kennlinie der Umlaufschnecke wird sichergestellt, dass die Messwerte aller stationärer Punkte ausgewertet werden können. Dies ist notwendig, da ausführliche Probenanalysen aller in Frage kommenden Zeiträume den Rahmen des Projekts klar überstiegen hätten. Weiter bietet die Kennlinie nach ihrer Verifizierung genauere Daten als es einzelne Probenanalysen liefern könnten.

Der CO<sub>2</sub>-Bilanzschluss im Karbonator wird mit Hilfe eines hierfür entwickelten Modells durchgeführt. Die grundlegenden Annahmen auf denen das Modell basiert wurden bereits in Kapitel (5.4) vorgestellt.

---

### 5.5.1 Massenbilanz des zirkulierenden Sorbens

---

Für die Auswertung der Versuche ist es sehr wichtig, dass die gemessenen Daten verifiziert werden. Fundamental ist insbesondere die genaue Kenntnis über das zwischen den Reaktoren zirkulierende Sorbens  $\dot{m}_{Umlauf}$ . Hierfür wurde in Kapitel (3.2.8) eine Kennlinie der Förderschnecke am Ausgang des Karbonators definiert. Diese wird vor der Auswertung und Diskussion der Ergebnisse auf ihre Korrektheit überprüft und gegebenenfalls angepasst.

Für die Verifizierung der Kennlinie werden stationäre Langzeitbetriebspunkte mit einer dichten Abfolge an analysierten Proben und mehreren Tagen Betrieb mit konstanter Drehzahl herangezogen. Der Grund für die Selektion der Betriebspunkte liegt darin, dass nicht für alle stationären Punkte ausreichend viele Proben analysiert wurden. Die in Frage kommenden Punkte sind P10, P12, L21, L22, L23, L24, P31, P32, S31, L42, P55, der Anfang von P56, L61, L64 und L66.

Der geförderte Massenstrom der Umlaufschnecke  $\dot{m}_{KS}$  lässt sich durch Gleichung (3.1) berechnen. Der Massenstrom durch Bilanzschluss  $\dot{m}_{Umlauf}$  wird im Folgenden bestimmt.

Im stationären Zustand entspricht der Molenstrom des eingebundenen CO<sub>2</sub>,  $F_{CO_2, Eingebunden}$ , dem Molenstrom des umgesetzten CaO  $F_{CaO, aktiv}$ .

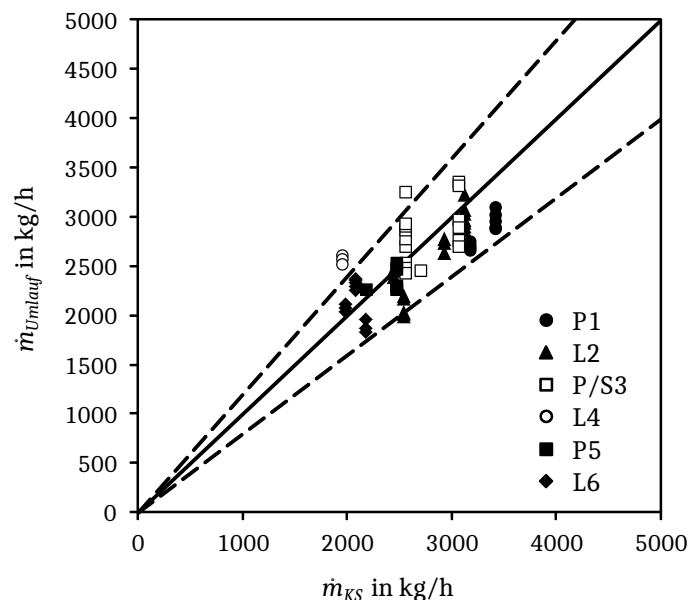
$$F_{CO_2, Eingebunden} = F_{CaO, Umgesetzt} \quad (5.11)$$

$$\frac{\dot{m}_{CO_2, Karb, ein} - \dot{m}_{CO_2, Karb, aus}}{M_{CO_2}} = \frac{X_{CaO, Karb} - X_{CaO, Kalz}}{M_{CaO}} \dot{m}_{Umlauf} \quad (5.12)$$

Der eingebundene CO<sub>2</sub>-Massenstrom lässt sich über die Gasanalyse bestimmen. Die Umsatzraten  $X_{CaO, Karb}$  und  $X_{CaO, Kalz}$  im Sorbensumlauf können durch die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Proben gewonnen werden. Durch Umstellung von Gleichung (5.12) lässt sich nun  $\dot{m}_{Umlauf}$  bestimmen.

$$\dot{m}_{Umlauf} = \frac{\dot{m}_{CO_2, Karb, ein} - \dot{m}_{CO_2, Karb, aus}}{X_{CaO, Karb} - X_{CaO, Kalz}} \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{CO_2}} \quad (5.13)$$

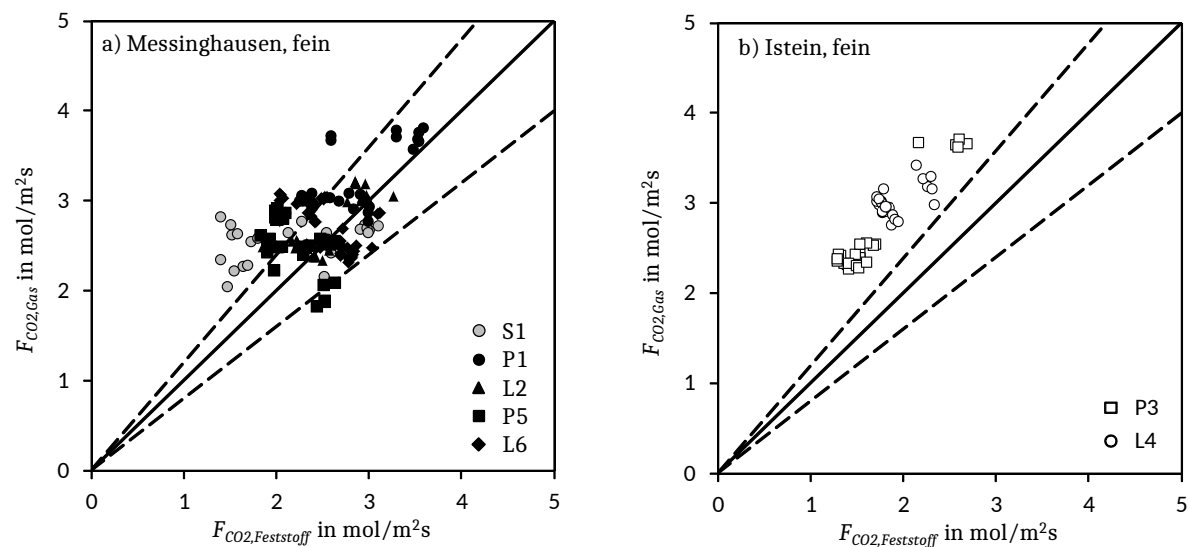
Der Vergleich des durch die Förderschneckenkennlinie geförderten Sorbens mit dem durch die Probenanalyse ermittelten zirkulierenden Sorbens ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Auf der Abszisse ist der Massenstrom der Umlaufschnecke und auf der Ordinate der durch Bilanzschluss errechnete Wert dargestellt. Die gestrichelten Linien geben eine Toleranz von jeweils 20 % Abweichung vor. Es ist zu erkennen, dass die beiden ermittelten Werte die Bilanz im Rahmen der Toleranz erfüllen. Die Schwankungen lassen sich vor allem durch Ungenauigkeiten bei der Probenanalyse erklären. Die Proben unterliegen durch Turbulenzen in den Reaktoren immer gewissen Inhomogenitäten und stellen nur eine Stichprobe dar. Auch durch den Prozess der Probenteilung können weitere Ungenauigkeiten entstehen. Durch die größere Anzahl der analysierten Proben ist jedoch ein ausreichend großes Kollektiv für einen zuverlässigen Vergleich vorhanden. Die Kennlinie der Umlaufschnecke ist demnach sehr gut geeignet den Umlauf des Sorbens zwischen den Reaktoren  $\dot{m}_{Umlauf}$  zu bestimmen.



**Abbildung 5.17.:** Bilanz des umlaufenden Sorbens - Vergleich des durch die Förderschneckenkennlinie geförderten Sorbens mit dem durch die Probenanalyse durch Massen- und Energiebilanz ermittelten zirkulierenden Sorbens

### 5.5.2 CO<sub>2</sub>-Bilanz des Karbonatormodells

In Abbildung 5.18 wird die CO<sub>2</sub>-Bilanz des Karbonatormodells für die ermittelten Betriebspunkte aller Kampagnen dargestellt. Auf der Abszisse ist der gemäß Modell eingebundene CO<sub>2</sub>-Molenstrom mit dem real aus der Gasphase abgetrennten Strom auf der Ordinate verglichen. Die gestrichelten Linien stellen eine Toleranz von 20 % dar. Die unterschiedlichen Absorbentien Messinghausen und Istein fein sind je in einer eigenen Darstellung abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die CO<sub>2</sub>-Molenbilanz des Modells für den Kalkstein aus Messinghausen innerhalb der



**Abbildung 5.18.:** CO<sub>2</sub>-Bilanz des Karbonatormodells für die ermittelten Betriebspunkte aller Kampagnen für das Absorbens Messinghausen a) und Istein b)

Toleranz von 20 % gut erfüllt wird. Wenn die Punkte für die stückige Kohle aus der ersten Kampagne nicht mit einbezogen werden, sind die Ergebnisse des Modells unter Berücksichtigung der verwendeten Vereinfachungen und den Ungenauigkeiten in der Ermittlung der notwendigen Parameter sehr zufriedenstellend.

Für das Absorbens aus Istein liefert das Modell durchgehend etwas zu geringe Werte. Aufgrund des größeren durchschnittlichen Partikeldurchmessers ist die Aufenthaltszeit im Karbonator deutlich größer als beim Kalkstein aus Messinghausen. Es wird daher vermutet, dass der Anteil der diffusionsgesteuerten CO<sub>2</sub>-Aufnahme bei ISF nicht mehr vernachlässigbar klein ist. Da das vorgestellte Karbonatormodell diesen Teil nicht betrachtet, könnte dies der Grund für die festgestellten Abweichungen sein.

## 5.6 Einflüsse auf die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz

Für die Bewertung des CaL-Verfahrens stellt die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  den wichtigsten Parameter dar. Wie in Gleichung (3.4) beschrieben, wird die Absorptionseffizienz direkt durch die ein- bzw. austretenden CO<sub>2</sub>-Ströme berechnet.

Auf die Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  haben viele unterschiedliche Parameter einen direkten oder indirekten Einfluss. Die beobachtbaren Effekte manifestieren sich teilweise erst nach sehr langen Zeiträumen. Weiter beeinflussen sich die Parameter größtenteils gegenseitig. Dies macht die Zuordnung und Bewertung der einzelnen Einflussfaktoren teilweise sehr schwierig. Die wichtigsten Einflussfaktoren wie Temperatur, Inventar, Verweilzeit, Gaszusammensetzung, Makeup und Umlaufrate werden in den folgenden Abschnitten näher betrachtet und ihr Einfluss auf die Absorptionseffizienz untersucht.

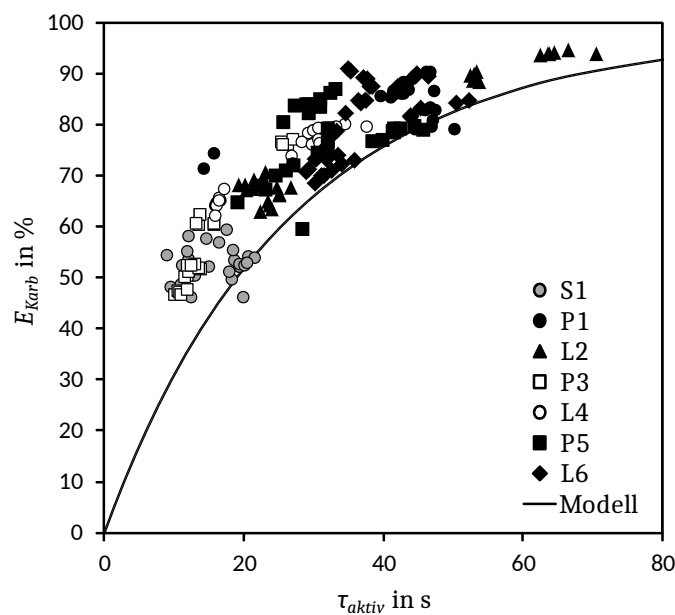
---

### 5.6.1 Aktive Raumzeit im Karbonator

---

Wie in Abschnitt (5.4) beschrieben, ist die aktive Raumzeit  $\tau_{aktiv}$  eine Kombination aus mehreren Verfahrensparametern. In Abbildung 5.19 sind die gemessenen Absorptionseffizienzen aller Kampagnen in Abhängigkeit der aktiven Karbonatorraumzeit  $\tau_{aktiv}$  dargestellt. Zusätzlich sind die durch das Karbonatormodell berechneten Werte eingetragen. Für die mittleren  $\text{CO}_2$ -Eingangskonzentration wurde 14 %, für den Kontaktfaktor  $\varphi$  0,7 und für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_s$  ein Wert von 0,45 1/s angenommen.

Es ist zu erkennen, dass das Modell die Versuchsergebnisse tendenziell abbilden kann. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur [8, 33, 32, 31]. Die gemessenen Absorptionsraten sind meist leicht besser als vom Modell erwartet. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, dass das Modell nur den kinetikkontrollierten Teil der Karbonisierungsreaktion betrachtet. In den vorliegenden CaL-Versuchen ist mit größerer Wahrscheinlichkeit auch ein Teil des  $\text{CO}_2$  in der durch Diffusion gesteuerten Reaktion eingebunden worden.



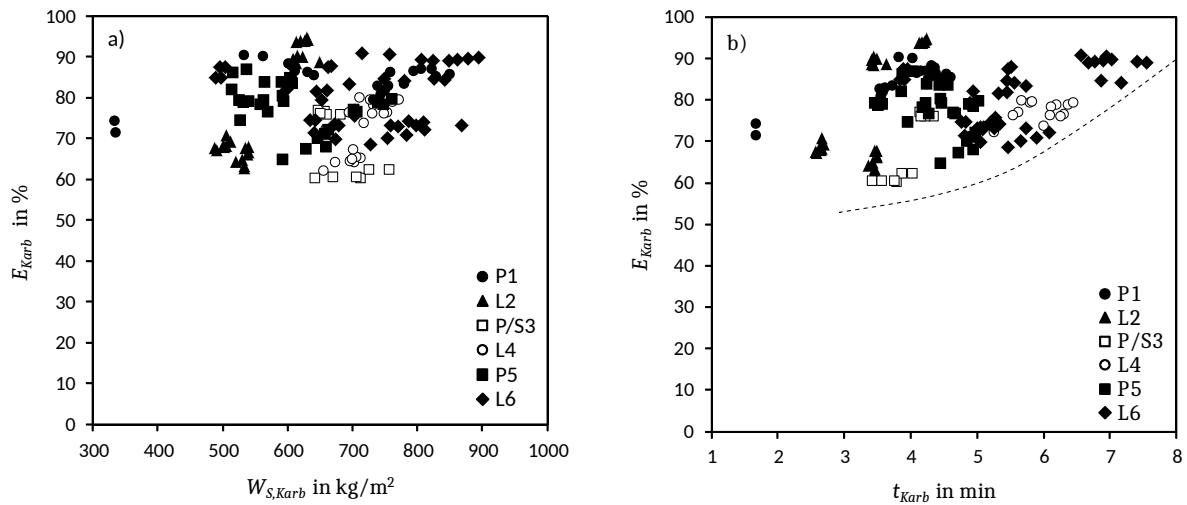
**Abbildung 5.19.:**  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der aktiven Karbonatorraumzeit  $\tau_{aktiv}$

---

### 5.6.2 Inventar des Karbonators

---

Das Inventar des Karbonators  $W_{S,Karb}$  ist ein wichtiger Parameter für den CaL-Prozess. Die Anzahl der aktiven Menge an Kalziumatomen im Reaktor hängt direkt von dieser Größe ab. Wenn zu wenig Sorbens vorhanden ist, kann nicht genügend  $\text{CO}_2$  karbonisiert werden. Andererseits sorgt zu viel Sorbens für einen schlechteren Prozesswirkungsgrad, da sich dadurch die Leistungsaufnahme des Primärlüfters erhöht. Anders als die aktive Raumzeit  $\tau_{aktiv}$  lässt sich der Einfluss des Inventars ohne Modellbildung direkt aus den Messwerten gewinnen.



**Abbildung 5.20.:** CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit des Inventars im Karbonator  $W_{S,Karb}$  (a) und der mittleren Aufenthaltszeit des Sorbens im Karbonator  $t_{Karb}$  (b)

Wie im Modell von Alonso [8] vorgestellt, steigt die CO<sub>2</sub>-Absorptionsrate mit zunehmendem Reaktorinventar sehr schnell an. Nach Erreichen eines Wertes von ca. 100-150 kg/MW führt eine weitere Anhebung zu keiner signifikanten Verbesserung mehr. Andere Untersuchungen liefern Werte von ca. 200 kg/m<sup>2</sup> ab denen sehr gute Absorptionseffizienzen möglich sind [121]. Wenn man überschlägig mit 2 bis 3 MW/m<sup>2</sup> kalkuliert, sind diese Ergebnisse ungefähr vergleichbar.

In Abbildung 5.20a ist die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit des Inventars im Karbonator  $W_{S,Karb}$  für feuchtes Rauchgas dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Reaktorinventar zwischen 450 und 900 kg/m<sup>2</sup> liegt. In diesem Bereich ist das Reaktorinventar sowohl für das Sorbens aus Messinghausen als auch aus Istein nicht mehr der limitierende Parameter für die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz.

Einen direkten Einfluss kann man auch während Betriebspunkt P57 nicht erkennen. Hier tritt im Betrieb eine Leckage in der Förderschnecke auf. Diese Leckage sorgt für eine stetige Abnahme des Reaktorinventars. Das Auftreten dieser transienten Änderung im Karbonatorinventar kann hier genutzt werden, da die restlichen Betriebsbedingungen, soweit es möglich war, konstant gehalten wurden. Während des Betriebspunktes ist kein Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz durch das stetig abnehmende Inventar erkennbar. Erst nachdem der größte Teil des Inventars verschwunden ist, nimmt die Absorptionseffizienz merklich ab. Dies deckt sich mit Beobachtungen aus der Literatur [121] und zeigt, dass das Karbonatorinventar einen unterproportionalen Einfluss auf  $E_{Karb}$  hat. So ist der Einfluss bei geringen Mengen an Inventar extrem ausgeprägt, ab einem Wert von ca. 250 kg/m<sup>2</sup> ist jedoch kaum bis kein Einfluss mehr vorhanden.

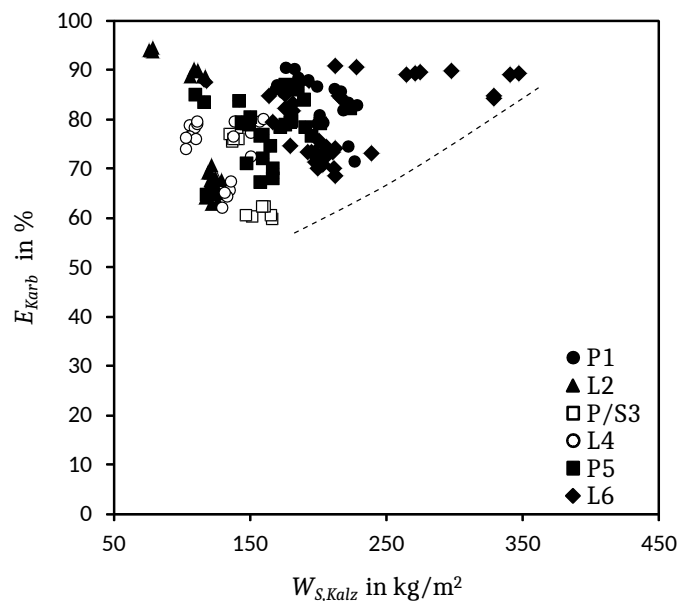
Das Reaktorinventar ist eng mit der mittleren Aufenthaltszeit des Sorbens im Karbonator  $t_{Karb}$  verbunden. In Abbildung 5.20b ist diese ebenfalls über  $E_{Karb}$  für feuchtes Rauchgas aufgetragen. Die durchschnittliche Karbonatoraufenthaltszeit des Sorbens beträgt demnach meist über 3 Minuten. Dies ist im Vergleich zu anderen experimentellen CaL-Versuchen relativ lan-

ge [121, 14, 33, 47]. Dadurch erklärt sich, dass das Inventar in der Spanne der vorliegenden Ergebnissen von 450 bis 900 kg/m<sup>2</sup> keinen signifikanten Einfluss auf  $E_{Karb}$  mehr haben kann.

### 5.6.3 Inventar des Kalzinators

Im Gegensatz zum Inventar des Karbonators, besitzt das Inventar im Kalzinator bei typischen Aufenthaltszeiten einer zirkulierenden Wirbelschicht ab 10 s und mehr keinen Einfluss auf  $E_{Karb}$ . Um diese Vermutung zu überprüfen, ist in Abbildung 5.21 die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz in Abhängigkeit des Inventars im Kalzinator  $W_{S,Kalz}$  dargestellt. Es ist zu erkennen, dass über einen sehr weiten Bereich zwischen 60 und 350 kg/m<sup>3</sup> sehr hohe Einbindungsraten von 90 % und mehr möglich sind. Auffällig sind die Werte von Kampagne S1. Hier ist das Inventar im Kalzinator vergleichsweise hoch. Dies ist auf die stückige Kohle zurückzuführen, die sich im Reaktor angesammelt hat. Die Messungen sind demnach verfälscht und können hier nicht weiter berücksichtigt werden.

Es fällt auf, dass bei einem hohen Kalzinatorinventar nur gute bis sehr gute Absorptionskoeffizienten vorliegen. Wie vermutet, ist ein hohes  $E_{Karb}$  jedoch unabhängig vom Kalzinatorinventar möglich. Bei der Auslegung eines CaL-Prozesses muss die Aufenthaltszeit des Sorbens im Kalzinator dementsprechend nicht mit berücksichtigt werden. Vielmehr ergibt sich die Kalzinatargeometrie aus der notwendigen Aufenthaltszeit für einen vollständigen Ausbrand der Kohle. Da die Leistungsaufnahme des primären Gebläses wie beim Karbonator mit zunehmendem Inventar steigt, sind möglichst geringe Werte für  $W_{S,Kalz}$  anzustreben.



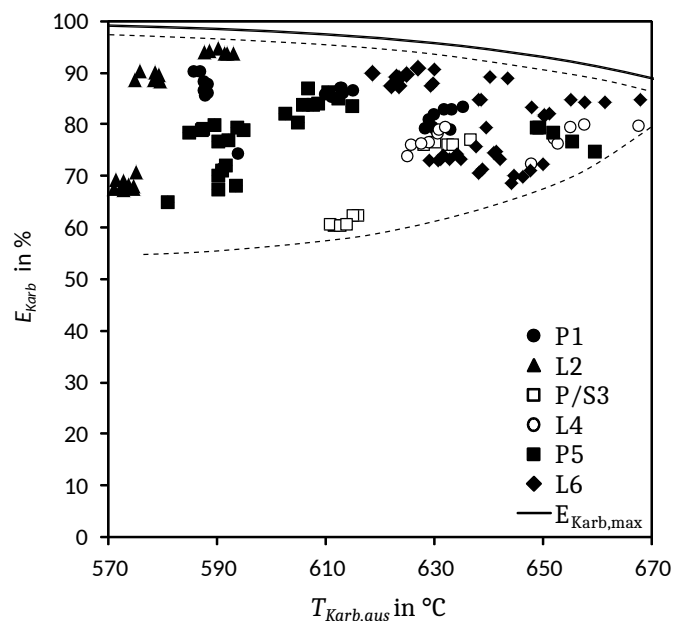
**Abbildung 5.21.:** CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit des Inventars im Kalzinator  $W_{S,Kalz}$



#### 5.6.4 Temperatur des Karbonators

Die Temperatur im Karbonator beeinflusst direkt das chemische Gleichgewicht der Absorptionsreaktion und bestimmt den Grad an thermischen Spannungen, denen das Sorbens ausgesetzt ist. Neben der Temperatur ist auch der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Karbonator wichtig. Da der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck des verwendeten Rauchgases in den vorliegenden Versuchen hauptsächlich zwischen 13 und 14 vol.-%<sub>tr.</sub> liegt, ist es zulässig diesen als annähernd konstant zu betrachten und eine temperaturabhängige maximal mögliche  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz  $E_{Karb,max}$  zu bestimmen. Diese ist in Abbildung 5.22 bei der Darstellung der  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der Austrittstemperatur im Karbonator  $T_{Karb,aus}$  mit aufgetragen. Dargestellt werden die stationären Betriebspunkte aller sechs Kampagnen mit feuchtem Rauchgas. Die Karbonatorausgangstemperatur  $T_{Karb,aus}$  befindet sich in einer weiten Spanne zwischen 570 und 670 °C. Diese große Spanne an Temperaturdifferenzen ist möglich, da von oben in den Karbonator absenkbar Kühllanzen eingesetzt werden.

Wie im Abschnitt (5.2.1) erläutert, ist die Temperatur im Karbonator nicht homogen verteilt. Die guten Absorptionsraten bei geringen Ausgangstemperaturen sind nur möglich, da in der Bodenzone des Reaktors deutlich höhere Temperaturen vorherrschen. Ein großer Teil der Reaktion findet demnach am Reaktorboden bei höheren Temperaturen statt. Durch die mit der Reaktorhöhe abnehmende Temperatur findet eine Nachreaktion statt. Dadurch kann die  $\text{CO}_2$ -Austrittskonzentration geringer ausfallen als rechnerisch mit der Reaktorbodentemperatur möglich erscheint. Unabhängig von der Temperatur sind einige Betriebspunkte nahe am Optimum, bzw. am chemischen Gleichgewicht, und Andere weiter davon entfernt. Ein Erreichen des che-



**Abbildung 5.22.:**  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der Austrittstemperatur im Karbonator  $T_{Karb,aus}$

---

mischen Gleichgewichts ist demnach innerhalb einer großen Temperaturspanne im Karbonator möglich. Es ist jedoch zu beachten, dass das chemische Gleichgewicht bei hohen Temperaturen aufgrund der Kinetik schneller erreicht werden kann. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, dass bei hohen Temperaturen die Absorptionseffizienzen stetig ansteigen.

Gleichzeitig ist die absolut erzielbare CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz bei größeren Ausgangstemperaturen jedoch geringer. Mit höheren Temperaturen verringert sich der Wärmebedarf im Kalzinator und dadurch die Menge an dort benötigter Kohle und reinem Sauerstoff. In konventionellen CaL-Anlagen sollte die Temperatur im Karbonator deshalb möglichst hoch sein. Die hierfür erzielbaren Effizienzen von über 85 % sind als ausreichend anzusehen.

---

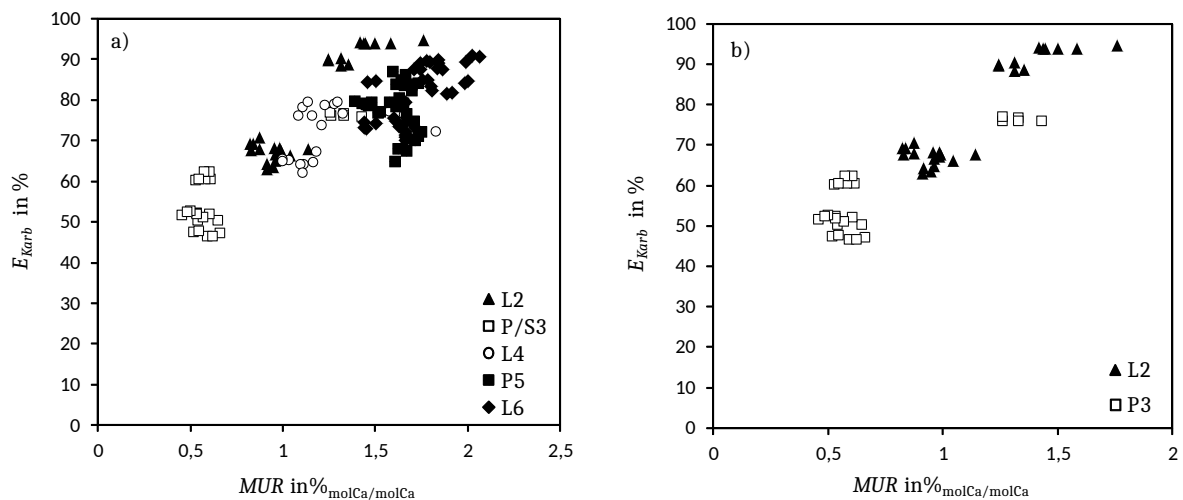
### 5.6.5 Makeup-Rate an frischem Sorbens

---

Wie in Kapitel (2) beschrieben, ist eine konstante Zufuhr an frischem Sorbens notwendig, um der stetigen Deaktivierung entgegenzuwirken. Die Makeup-Rate ist deshalb besonders wichtig für die Stabilität und Performance des CaL-Prozesses. Die Makeup-Rate wird durch den zugeführten Makeup-Strom  $F_0$  im Verhältnis zum umlaufenden Sorbensstrom  $F_{Ca}$  definiert und in % mol<sub>CaO</sub>/mol<sub>CaO</sub> angegeben (vgl. Gleichung 3.6). Ein Wert von 1 % bedeutet, dass für jedes Mol zugeführtes CaO 100 Mol CaO zwischen den Reaktoren zirkulieren. Eine Erhöhung von  $MUR$  führt zu einer direkten Verbesserung der Sorbensaktivität und damit auch zu einer besseren Absorptionseffizienz. Mehr Makeup sorgt gleichzeitig für höhere Kosten durch Beschaffung und Verwertung des Sorbens und erhöht den Energiebedarf im Kalzinator durch Aufheizen und Erstkalzinierung. Je nach Entfernung einer konventionellen CaL-Anlage von einer Sorbensquelle oder nach Anwendungsfall, kann mehr bzw. weniger Makeup prozesstechnisch oder wirtschaftlich erwünscht sein. Die Untersuchung des Makeup-Einflusses ist daher sehr wichtig.

Da der Makeup-Strom einen direkten Einfluss auf die Sorbenszusammensetzung hat, kann die Untersuchung des Einflusses auf das Sorbens nur durch stationäre Betriebspunkte erfolgen. Das Erreichen stationärer Sorbenszustände bedarf je nach Makeup-Rate sehr langer Zeiträume, welche unter Umständen auch Tage betragen können. Rechnerisch ist nach einer über die Zeit kumulierten Dosierung der dreifachen Makeup-Menge das Systeminventar zu etwa 95 % ausgetauscht. Bei einem Gesamtinventar von beispielsweise 500 kg und einer Makeup-Rate von 50 kg/h sind also mindestens 30 Stunden für das Erreichen eines stationären Betriebspunkts notwendig. In der Literatur ist bisher noch nicht ansatzweise von solch langen CaL-Betriebspunkten berichtet worden. Dies stellt die Bedeutung der hier durchgeführten CaL-Versuche nochmals heraus, da hier auf eine Vielzahl nachweislich stationärer Betriebspunkte zurückgegriffen werden kann.

In Abbildung 5.23a ist die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der Makeup-Rate an frischem Sorbens  $MUR$  der letzten fünf Versuchskampagnen dargestellt. Die erste Kampagne lieferte keine ausreichend langen aussagekräftigen stationären Punkte für die Betrachtung. Es ist zu erkennen, dass in den vorliegenden Fällen für gute CO<sub>2</sub>-Absorptionsraten > 80 % Makeup-Raten von 1,2 % mol<sub>CaO</sub>/mol<sub>CaO</sub> und größer notwendig sind. Ab Werten von ca. 1,5 % mol<sub>CaO</sub>/mol<sub>CaO</sub> ist keine Verbesserung mehr erkennbar. Ein Teil der Versuchspunkte aus der fünften Kampagne



**Abbildung 5.23.:** CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der Makeup-Rate an frischem Sorbens  $MUR$  für alle Betriebspunkte a) und für die Betriebspunkte L22, L23 und L24 b)

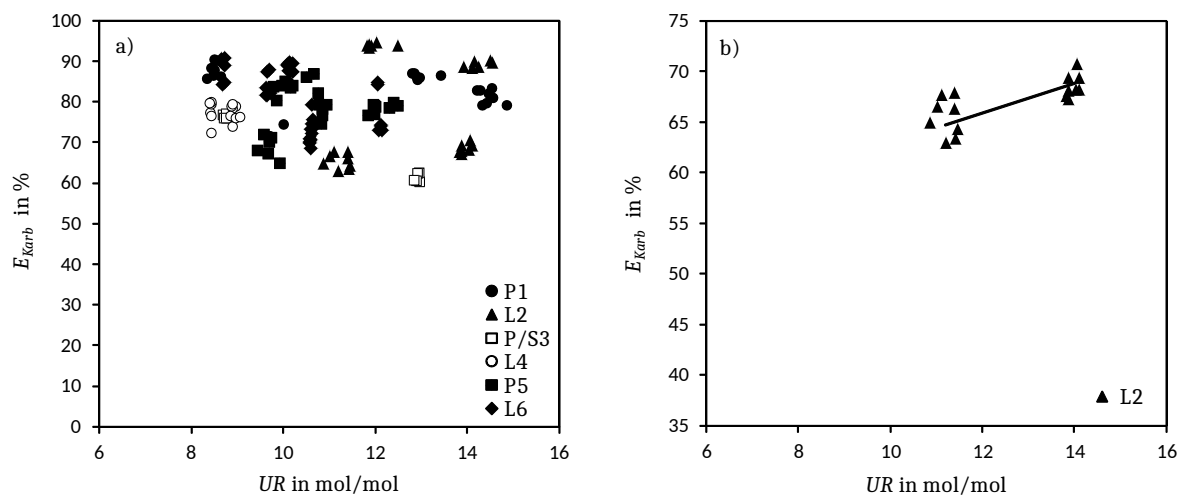
wurden mit synthetischem Rauchgas ohne Dampf im Karbonator durchgeführt. Diese sind in der oberen Abbildung mit aufgeführt.

Die Betrachtung soll nun auf Abbildung 5.23b liegen. Dargestellt ist derselbe Zusammenhang wie aus Abbildung 5.23a, jedoch mit Fokus auf einigen wenigen Betriebszuständen von Messinghausen und Istein fein (L22, L23, L24), welche ansonsten vergleichbare Bedingungen aufweisen. Es ist erkennbar, dass der positive Zusammenhang von größeren Makeup-Strömen unabhängig vom Kalkstein und dem eingesetzten Brennstoff ist. In Abhängigkeit von anderen Randbedingungen sind dabei die absolut erzielbaren CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienzen unterschiedlich hoch.

#### 5.6.6 Ca-Umlaufrate des Sorbens

Ebenfalls wichtig bei der Auswertung der CaL-Versuche ist die Kalzium-Umlaufrate des Sorbens zwischen den beiden Reaktoren  $UR$ . Sie beschreibt das Verhältnis des gesamten in den Karbonator eintretenden Kalziumstroms zu dem in den Karbonator eintretenden aktiven Kalziumstrom. Dies bedeutet hier den Ca-Anteil, der mit dem CO<sub>2</sub> reagiert. Der aktive Kalziumstrom kann auch durch den molaren in den Karbonator eintretenden CO<sub>2</sub>-Stoffmengenstrom ausgedrückt werden (vgl. Gleichung 3.7). Die Ca-Umlaufrate  $UR$  ist stark von der CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit des Sorbens abhängig. Diese wiederum hängt vom Makeup-Strom und anderen Prozessbedingungen in den Reaktoren wie Temperatur, CO<sub>2</sub>-Partialdruck und Verunreinigungen ab.

Allgemein gilt, dass die Ca-Umlaufrate umso kleiner sein kann, je größer die CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität des Sorbens ist. Die maximal mögliche Ca-Umlaufrate von 1 liegt bei vollständiger molarer Konversion des Sorbens vor. Im konventionellen CaL-Prozess sollte ein möglichst niedriger Wert für  $UR$  angestrebt werden. Steigende Umlaufraten erhöhen den Energiebedarf im Kalzinator und damit auch die Betriebskosten. Weiter führen diese zu einer schnell-



**Abbildung 5.24.:** CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der Ca-Umlaufrate des Sorbens  $UR$  für alle Betriebspunkte a) und für zwei Betriebspunkte aus L2 b)

leren Deaktivierung des Sorbens und bei der Auslegung zu größeren Anlagenelementen bzw. größeren Investitionskosten.

Niedrige Umlaufraten nahe des Optimums mit dem Wert 1 sind großtechnisch nicht erreichbar. Dies liegt zum einen an der begrenzten Aufenthaltszeit des Sorbens im Karbonator und zum anderen an der stetigen Deaktivierung durch Verunreinigungen, Versinterung und Abrasion. In der Literatur sind üblicherweise Umlaufverhältnisse zwischen 5 und 30 genannt. Am geeignetsten für hohe CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienzen sind Ca-Umlaufraten zwischen 10 und 25 [121, 31, 46, 73].

In Abbildung 5.24a ist die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der Ca-Umlaufrate des Sorbens  $UR$  für alle Kampagnen mit feuchtem Rauchgas dargestellt. Auf eine Normierung der Absorptionseffizienz auf das temperaturabhängige Gleichgewicht wird hier bewusst verzichtet. Hierfür liegen mehrere Gründe vor. Einerseits ist für die Bewertung des CaL-Prozesses in kommerziellen Maßstäben nicht die zum Gleichgewicht relative, sondern die tatsächlich vorhandene CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz der Maßstab. Ferner ändert sich durch die Normierung nichts an der Aussage, die durch die Abbildung transportiert werden soll. Durch eine Normierung werden lediglich die absoluten Werte von  $E_{Karb}$  um einige %-Punkte nach oben korrigiert, was die Vergleichbarkeit mit allen anderen Grafiken in dieser Arbeit mindern würde.

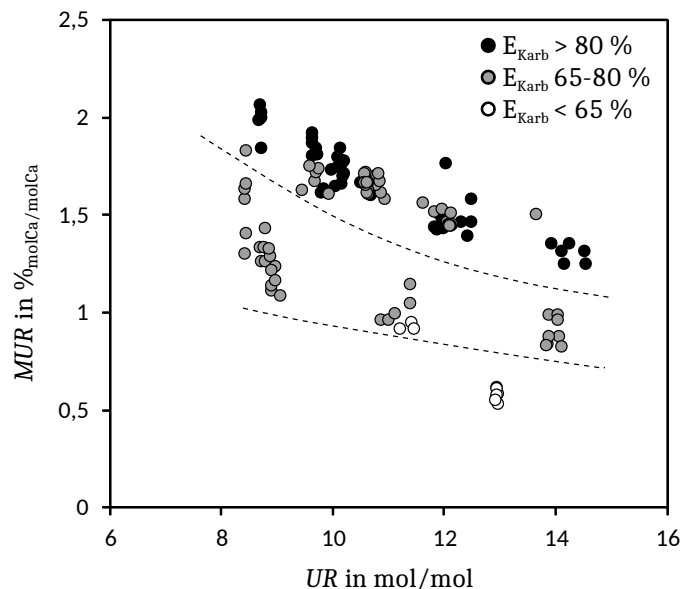
Weiter werden in Abbildung 5.24b die unterschiedlichen Umlaufraten von zwei sonst komplett gleichen Langzeitbetriebspunkten aus L2 gegen die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz dargestellt. Hier wird darauf geachtet, dass insbesondere die Temperaturen, das Makeup und die CO<sub>2</sub>-Partialdrücke in den beiden Reaktoren identisch sind.

In den Abbildungen 5.24a und 5.24b ist zu erkennen, dass steigende Umlaufraten zu leicht steigenden CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienzen führen. Diese Beobachtung ist allgemein jedoch nur zulässig, wenn aufgrund anderer Restriktionen der Prozessparameter ein Mangel an aktiven Ca-Atomen im Karbonator vorliegt. Liegt die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz beispielsweise schon

sehr nahe am Gleichgewicht, führt ein höherer Umlauf bei gleichen Karbonatortemperaturen und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck zu keiner Verbesserung. Die Bereitstellung von noch mehr aktiven Ca-Atomen sorgt nicht für eine größere  $\text{CO}_2$ -Aufnahme, da die Prozesstemperatur und die  $\text{CO}_2$ -Konzentration die limitierenden Prozessgrößen sind.

Allgemein lässt sich aus den vorliegenden Versuchen folgern, dass vergleichsweise niedrige Ca-Umlaufrate des Sorbens  $UR$  zwischen 8 und 10 angestrebt werden sollten. Auch diese im Vergleich zur Literatur niedrigen Werte liefern in stationären Betriebspunkten sehr gute Absorptionseffizienzen von über 90 %. Grund hierfür ist die langsamere Deaktivierung des Sorbens durch die Zyklenzahl. Dadurch ist der aktive CaO-Anteil im Sorbens höher und damit auch die theoretische Aufenthaltszeit  $\tau_{aktiv}$  länger. Der positive Effekt einer Erhöhung von  $UR$  wird durch den negativen Effekt der schnelleren Deaktivierung scheinbar teilweise konterkariert. Ein Nachweis mit Hilfe von Oberflächenmessungen vorhandener Proben (P53/P56,L65/L66) ist möglich, jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Änderungen an anderen Prozessparametern liefern bei geringerem Aufwand bessere relative  $E_{Karb}$ -Erhöhungen als höhere Ca-Umlaufraten  $UR$ .

In Abbildung 5.25 ist die Makeup-Rate  $MUR$  in Abhängigkeit der Ca-Umlaufrate  $UR$  und der  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  dargestellt. Es wurden Daten aus Kampagne 2,3,4,5 und 6 verwendet. Berücksichtigt wurden nur stationäre Betriebspunkte mit feuchtem Rauchgas im Karbonator. Es wird deutlich, dass die Makeup-Rate und die Umlaufrate in einem gewissen Bereich ähnliche Auswirkungen auf die  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  haben. Ein geringerer Zustrom von frischem Sorbens, beispielsweise durch Störung in der Dosiereinrichtung kann betriebsbedingt durch Erhöhung der Ca-Umlaufrate  $UR$  ausgeglichen werden.

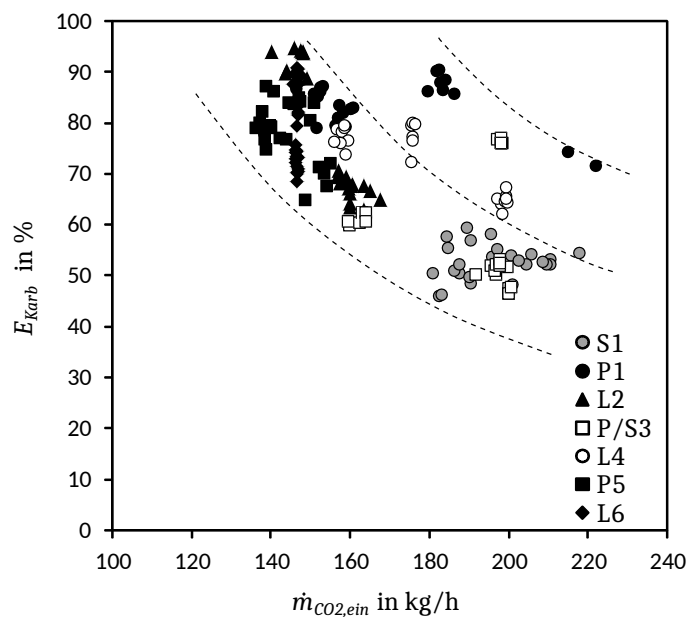


**Abbildung 5.25.:** Makeup-Rate  $MUR$  in Abhängigkeit der Ca-Umlaufrate  $UR$  und der  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$

### 5.6.7 CO<sub>2</sub>-Massenstrom im Rauchgas

Die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  im Karbonator ist auch vom absoluten Wert des in den Reaktor eintretenden CO<sub>2</sub> abhängig. Da bei sonst gleichen Betriebsparametern die maximal mögliche Absorptionseffizienz von der temperaturbedingten Gleichgewichtskonzentration abhängig ist, führt eine Erhöhung des CO<sub>2</sub> zu potentiell höheren möglichen Absorptionsraten. Eine Darstellung der CO<sub>2</sub>-Partialdrücke im Karbonator über  $E_{Karb}$  ist hier nicht von Vorteil, da sich diese aufgrund der Brennkammer in einem engen Band zwischen 13 und 14 vol.%<sub>tr.</sub> befinden. Für die Auswertung wird deshalb der absolut in den Karbonator eintretende CO<sub>2</sub>-Strom  $\dot{m}_{CO_2, \text{ein}}$  gewählt.

In Abbildung 5.26 ist die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Massenstroms im Rauchgas  $\dot{m}_{CO_2, \text{ein}}$  dargestellt. Es ist zu erkennen, dass höhere Massenströme, anders als zunächst angenommen, zu keiner besseren Absorptionseffizienz führen. Diese sind theoretisch zwar möglich, aufgrund der limitierenden Kalzinatorgroße in der CaL-Versuchsanlage an der TU-Darmstadt jedoch nicht realisierbar. Je mehr CO<sub>2</sub> im Karbonator aufgenommen wird, desto größer ist der Heizbedarf und der zusätzliche Gasstrom im Kalzinator. Die Kalzinatorgeschwindigkeiten von 5 bis 6 m/s lassen eine weitere Steigerung der CO<sub>2</sub>-Zufuhr im Karbonator nicht zu. Aus diesem Grund wird ein Großteil der stationären Betriebspunkte zwischen 140 und 160 kg/h durchgeführt, um den Einfluss der geringeren Kalzinatorquerschnittsfläche auf die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz zu vermeiden. Der Zusammenhang, dass die theoretisch mögliche Absorptionseffizienz mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Eintrittskonzentration im Karbonator steigt, wurde bereits in Untersuchungen von Reitz [121] nachgewiesen. Aus diesem Grund wird auf die Untersuchung dieses Sachverhaltes in der vorliegenden Arbeit explizit verzichtet.



**Abbildung 5.26.:** CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Massenstroms im Rauchgas  $\dot{m}_{CO_2, \text{ein}}$

## 5.7 Die Kalzinatoreffizienz und deren Einfluss auf die Absorptionseffizienz

Ein weiterer wichtiger Parameter des CaL-Verfahrens stellt die Kalzinatoreffizienz  $E_{Kalz}$  dar. Mit ihr wird die Effektivität des Kalzinierungsprozesses gemessen. Sie beschreibt die Güte des Umwandlungsprozesses von  $\text{CaCO}_3$  zu  $\text{CaO}$  im Kalzinator und damit des wieder in den Karbonator transportierten Sorbens. Es wird eine möglichst hohe Umwandlung des  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaO}$  angestrebt, was eine Kalzinatoreffizienz nahe 100 % entspricht.  $E_{Kalz}$  wird durch den Karbonatgehalt des in den Kalzinator ein- bzw. austretenden Sorbens berechnet und gemäß Gleichung (3.5) definiert.

Wie aus Abbildung 5.27 zu sehen ist, spielt die Kalzinatoreffizienz eine wichtige Rolle bei Betrachtung der  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz. Für die Grafik wurden alle stationären Punkte mit feuchtem Rauchgas verwendet. Hohe Karbonatoreffizienzen  $E_{Karb}$  sind nur mit hohen Kalzinatoreffizienzen  $E_{Kalz}$  möglich. Dieser Zusammenhang ist bis  $E_{Kalz}$  ca. 95 % beobachtbar. Bei Werten größer 95 % nimmt die maximal erreichbare  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz jedoch deutlich ab. Die erforderlichen Bedingungen für eine fast vollständige Kalzinierung scheinen dafür zu sorgen, dass das Sorbens sehr schnell deaktiviert wird.

Auf die Kalzinatoreffizienz  $E_{Kalz}$  haben mehrere unterschiedliche Parameter einen direkten oder indirekten Einfluss. Als wichtige Einflussfaktoren sind die Temperatur, die Aufenthaltszeit, die  $\text{CO}_2$ -Konzentration und das Inventar zu nennen. Diese werden im folgenden Abschnitt näher betrachtet und ihr Einfluss auf die Effizienz von Kalzinator und Karbonator untersucht.

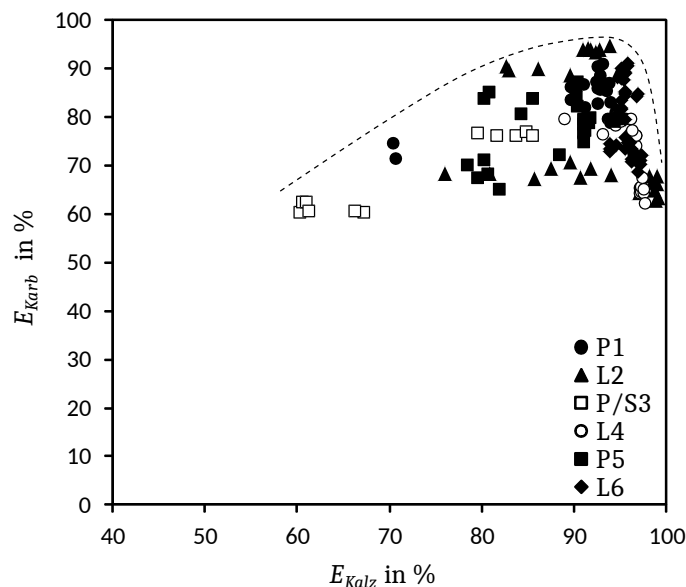


Abbildung 5.27.:  $\text{CO}_2$ -Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der Kalzinatoreffizienz  $E_{Kalz}$



---

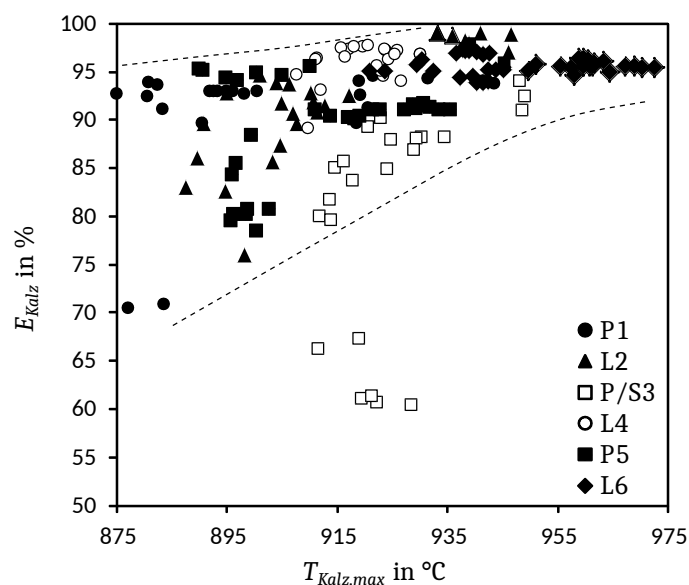
### 5.7.1 Temperatur des Kalzinators

---

Die Temperaturen im Kalzinator haben einen entscheidenden Einfluss auf den CaL-Prozess. Einerseits haben diese über das chemische Gleichgewicht einen Einfluss auf die absolut erzielbaren Kalzinierungsraten, andererseits beeinflussen insbesondere die hohen Temperaturen das Sorbens sehr stark. Anders als im Karbonator liegen im Kalzinator relativ hohe Temperaturen vor. Durch den hohen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck sind die minimal möglichen Temperaturen im Kalzinator begrenzt. So liegt bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 75 % am Kalzinatorausgang die Gleichgewichtstemperatur bei ca. 875 °C. Selbst mit sehr feuchtem Rauchgas sind Werte von unter 60 %  $\text{CO}_2$  im Kalzinator nicht zu erwarten. Die notwendige Temperatur liegt dann noch über 862 °C.

Erfahrungsgemäß ist eine deutlich höhere Temperatur als die Gleichgewichtstemperatur notwendig, um in Aufenthaltszeiten von wenigen Minuten eine vollständige Kalzinierung zu erreichen. So herrschen in modernen Zementwerken mit Drehrohröfen und Zyklonvorwärmern ca. 1400 bis 1450 °C in der sogenannten Sinterzone [152]. Offensichtlich ist das Ziel im Zementwerk, reinen Klinker herzustellen, ein Anderes als im CaL-Verfahren. Die hohen Temperaturen zeigen jedoch, dass eine vollständige Kalzinierung in wenigen Minuten im CaL-Verfahren nicht möglich ist. Dennoch scheinen maximale Temperaturen von mindestens 15-20 °C über der Gleichgewichtstemperatur angebracht. Diese Vermutung wird in Abbildung 5.28 bestätigt. Hier ist die Kalzinatoreffizienz  $E_{\text{Kalz}}$  in Abhängigkeit der maximalen Temperatur im Kalzinator  $T_{\text{Kalz,max}}$  aller stabiler Punkte dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass eine Kalzinatoreffizienz über 95 % bereits ab einer maximalen Temperatur von ca. 890 °C möglich ist. Höhere Effizienzen benötigen jedoch deutlich höhere Tempera-



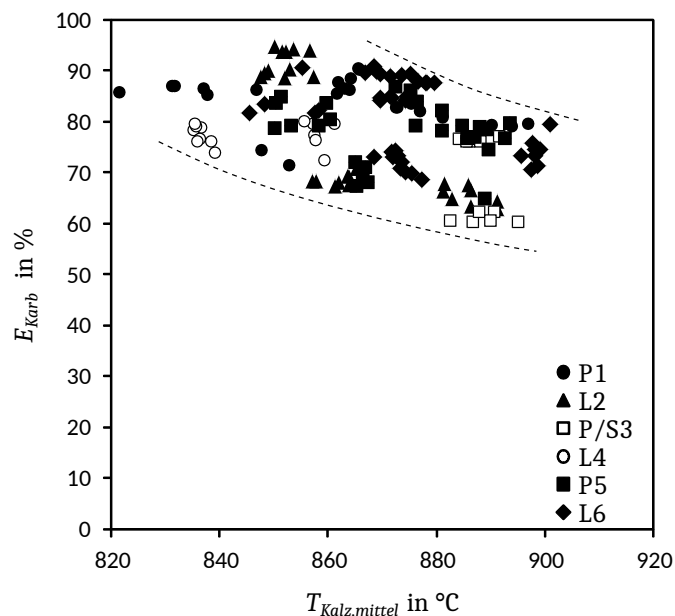
**Abbildung 5.28.:** Kalzinatoreffizienz  $E_{\text{Kalz}}$  in Abhängigkeit der maximalen Temperatur im Kalzinator  $T_{\text{Kalz,max}}$

turen. Wie aus Abbildung 5.27 ersichtlich wird, sind höhere Kalzinatoreffizienzen für eine sehr gute CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz im Karbonator jedoch nicht notwendig, gar schädlich. Es ist zu vermuten, dass zu hohe Temperaturen für ein zu schnelles Sintern der Partikel sorgt. Die nach unten abweichenden Werte aus Betriebspunkt P31 weichen von der Tendenz der übrigen Werte ab. Hier scheint es betriebsbedingt einen anderen Grund für die schlechten Werte von  $E_{Kalz}$  zu geben.

Um den Einfluss der Temperaturbelastung auf das Sorbens zu untersuchen, wird eine mittlere Kalzinatortemperatur  $T_{Kalz,mittel}$  gebildet. Diese setzt sich aus mehreren Temperaturen am Boden und im Reaktor des Kalzinators zusammen. Speziell durch den kühleren Kalzinatorboden ist diese häufig sogar unter der notwendigen Gleichgewichtstemperatur für hohe CO<sub>2</sub>-Werte in der Gasphase. Sie dient also nicht zur Untersuchung der absoluten Kalzinatoreffizienz, ist aber als Größe zum Vergleich der thermischen Gesamtbeanspruchung im Kalzinator gut geeignet.

In Abbildung 5.29 ist die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der mittleren Temperatur im Kalzinator  $T_{Kalz,mittel}$  dargestellt. Um den Einfluss der CO<sub>2</sub>-Konzentration möglichst zu minimieren, werden nur die Werte aus Kampagne 2 bis 6 mit Rauchgasrezirkulation und Oxy-Feuerung im Kalzinator und feuchtem Rauchgas im Karbonator verwendet. Es ist zu beobachten, dass die Karbonatoreffizienz stark von der durchschnittlichen Temperatur im Kalzinator abhängt. Je größer die thermischen Belastungen auf das Sorbens werden, desto schlechter wird  $E_{Karb}$ .

Ziel im CaL-Prozess ist es also die Temperaturen im Kalzinator möglichst nahe an der notwendigen Gleichgewichtstemperaturen zu halten. Höhere Temperaturen sind sowohl für den Prozess selbst als auch im Hinblick auf die Kosten durch die Feuerung nicht sinnvoll.



**Abbildung 5.29.:** CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz  $E_{Karb}$  in Abhängigkeit der mittleren Temperatur im Kalzinator  $T_{Kalz,mittel}$

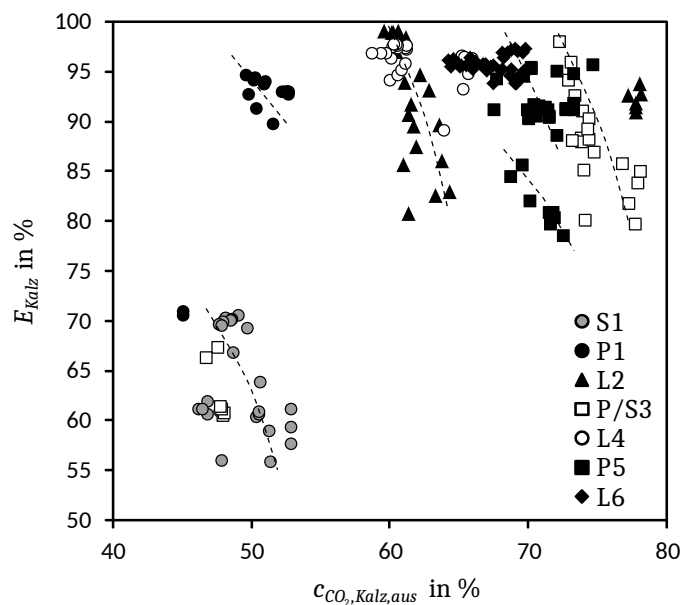
---

### 5.7.2 CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration des Kalzinators

---

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, sind die Temperaturen im Kalzinator eine der entscheidenden Größen im CaL-Prozess. Bei der Betrachtung wurden die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Gasphase der Einfachheit halber ausgeblendet. Dies soll in diesem Abschnitt nachgeholt werden.

In Abbildung 5.30 ist die Kalzinatoreffizienz  $E_{Kalz}$  in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration des Kalzinators  $c_{CO_2, Kalz, aus}$  für alle stabilen Betriebspunkte dargestellt. Aus den Daten ist ersichtlich, dass auch bei hohen CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentrationen ausreichend hohe Kalzinatoreffizienzen  $E_{Kalz}$  größer 90 % erzielt werden können. Eine künstliche Absenkung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks, beispielsweise durch die Eindüsung von Dampf, ist nicht erforderlich. Für die Auslegung des CaL-Prozesses ist die genaue Kenntnis der CO<sub>2</sub>-Konzentration ebenfalls nicht erforderlich. Durch die Anpassung der Temperatur im Betrieb um wenige °C können CO<sub>2</sub>-Schwankungen gut ausgeglichen werden.



**Abbildung 5.30.:** Kalzinatoreffizienz  $E_{Kalz}$  in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration des Kalzinators  $c_{CO_2, Kalz, aus}$

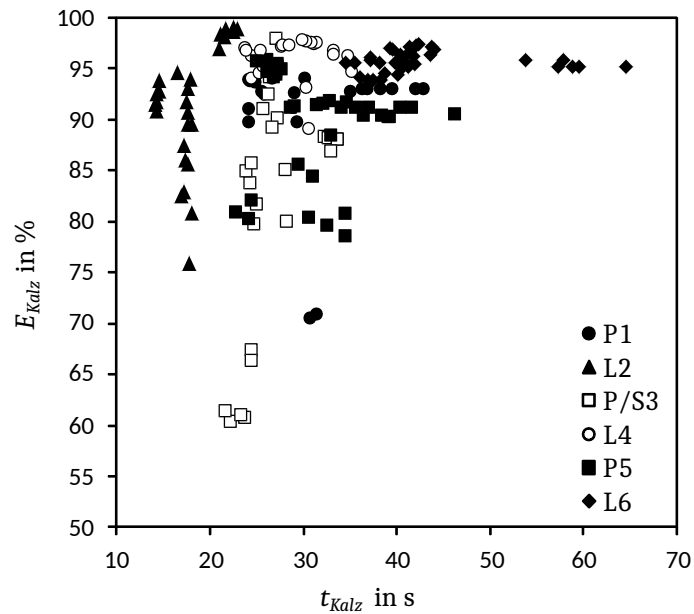
---

### 5.7.3 Mittlere Aufenthaltszeit des Sorbens im Kalzinator

---

Die thermische Belastung ist fest mit der Aufenthaltszeit der Partikel im Karbonator verbunden. Je länger sich ein Partikel im Karbonator befindet, desto größer ist die potentielle Schädigung. Wie in Abschnitt (5.6.3) dargestellt, ist das Kalzinatorinventar und damit indirekt die Aufenthaltszeit des Sorbens im Kalzinator jedoch unabhängig von der maximal erzielbaren CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz im Karbonator. Wird die Aufenthaltszeit des Sorbens im Kalzinator mit  $E_{Kalz}$  verglichen, so wird diese Aussage bestätigt. In Abbildung 5.31 ist dieser Zusam-

menhang dargestellt. Auch bei sehr geringen Verweilzeiten kleiner 20 s lassen sich sehr hohe Effizienzen erreichen. Damit bestätigt sich die Vermutung, dass die Temperatur der wichtigste Einflussfaktor auf die Kalzinatoreffizienz ist und sich damit indirekt sehr stark auf die CO<sub>2</sub>-Absorptionseffizienz des CaL-Verfahrens auswirkt.



**Abbildung 5.31.:** Kalzinatoreffizienz  $E_{\text{Kalz}}$  in Abhängigkeit der mittlere Aufenthaltszeit des Sorbens im Kalzinators  $t_{\text{Kalz}}$

---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

Die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Rauchgasen von fossil befeuerten Kraftwerken und anderen energieintensiven Industrien ist ein wichtiger Baustein, die ambitionierten Ziel des Abkommens von Paris erreichen zu können. Das CaL-Verfahren verspricht im Vergleich zu anderen CCS-Verfahren einen deutlich geringeren Wirkungsgradverlust und vergleichsweise geringe CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bisher weltweit einmalige Langzeitversuche des Carbonate-Looping-Verfahrens im semi-industriellen Maßstab durchgeführt. Dazu wurde eine bestehende Versuchsanlage mit zwei gekoppelten Wirbelschichten im 1 MW<sub>th</sub>-Maßstab hinsichtlich ihrer Funktionalität erweitert und optimiert. Bei der Erweiterung wurde bewusst Anlagentechnik verwendet, die auch großskalig genutzt werden kann. Nach der kalten und warmen Inbetriebnahme aller Anlagenkomponenten wurde das CaL-Verfahren in sechs Versuchskampagnen ausführlich getestet. Dabei wurden neue Brennstoffe bzw. Sorbentien eingesetzt und unterschiedliche Betriebszustände untersucht. Diese Untersuchungen waren notwendig, um die Eignung für den flexiblen und gesicherten Einsatz des Carbonate-Looping-Verfahrens in Kraftwerken eingehend beurteilen zu können. Zusätzlich wurde eine ausreichende Datenbasis für die Skalierung des Verfahrens generiert.

Die Versuchsanlage wurde während der 6 Versuchskampagnen über 2000 h in gekoppeltem Zustand und davon ca. 1500 h im Carbonate-Looping betrieben. Das heißt, es fand eine kontinuierliche CO<sub>2</sub>-Absorption im Karbonator bzw. CO<sub>2</sub>-Desorption im Kalzinator statt. Die Ergebnisse der Versuche haben gezeigt, dass die CO<sub>2</sub>-Abscheidung mit dem CaL-Verfahren nicht nur möglich ist, sondern auch im großtechnischen Maßstab konstant sehr hohe und gute CO<sub>2</sub>-Absorptionsraten erreicht werden können. Dabei wurde insbesondere die Möglichkeit eines kontinuierlichen Langzeitbetriebs zweier gekoppelter Wirbelschichtanlagen in einer großtechnischen Anlage nachgewiesen. Es ist dadurch belegt, dass eine kontinuierliche CO<sub>2</sub>-Einbindung über sehr lange Zeiträume unter konkurrenzfähigem Kostenaufwand möglich ist.

Ferner wurden wichtige Erkenntnisse bezüglich Langzeitstabilität und Reaktivität von Kalkstein unter realen Oxyfuel-Bedingungen gewonnen. So wurde bewiesen, dass Kalkstein auch im Dauerbetrieb geeignet ist und die Abrasion nicht zu übermäßig großem Inventarverlust führt. Es ist somit für einen konventionellen Einsatz als Absorbens sehr gut geeignet. Die Reaktivität ist abhängig von der Kalksteinsorte selbst, von der eingesetzten Kohle und von den Betriebsbedingungen. In jeder untersuchten Kombination von Kohle und Absorbens reicht die Aktivität jedoch aus, um eine konstante Einbindung im Karbonator von mindestens 80 % gewährleisten zu können. Es wurden auch Betriebspunkte mit einer durchschnittlichen Einbindungsrate deutlich unter dem chemischen Gleichgewicht untersucht. Dadurch konnte der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf den Prozess analysiert werden.

Aufgrund der hohen Beladung der Reaktoren ist das Verfahren hervorragend für den flexiblen Einsatz im Bereich der Stromerzeugung geeignet. Auch gegenüber unterschiedlichen Brenn-

---

stoffen und Kalksteinsorten ist der Prozess sehr robust. Die Ergebnisse dieser Versuchsanlage dienen somit der fundierten Beurteilung des CaL-Verfahrens hinsichtlich technischer Machbarkeit, Energieeffizienz und Wirtschaftlichkeit. Dadurch ist es in Zukunft möglich einen abgesicherten Vergleich mit konkurrierenden Technologien zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung durchzuführen. Der CaL-Prozess ist nicht nur für Kohlekraftwerke geeignet, sondern auch bei Stahlwerken, Zementwerken und weiteren großen CO<sub>2</sub>-Quellen anwendbar.

Es eignet sich insbesondere für die Kalk- und Zementindustrie. Hier bestehen nicht nur die bereits bekannten Vorteile gegenüber alternativen Verfahren, es entfallen auch mehrere Herausforderungen, denn das CaL-Verfahren lässt sich über den Kalzinator direkt in den Zementprozess integrieren. Zudem ist der weite Transport von Kalkstein nicht notwendig, da dieser bei Zementwerken in großer Menge vor Ort vorhanden ist. Zusätzlich muss das deaktivierte, kontinuierlich abgezogene Sorbens nicht entsorgt werden. Vielmehr liegt mit dem Sorbens ein Rohstoff für die weitere Verarbeitung zu Zement vor. Dies macht das CaL-Verfahren zu einem idealen Partner der Zementindustrie, welche für ca. 5 % des weltweiten CO<sub>2</sub>-Ausstoßes verantwortlich ist.

Die gewonnenen Daten sind geeignet, um Carbonate-Looping-Anlagen im industriellen Maßstab berechnen und auslegen zu können. Mit den Ergebnissen kann eine Skalierung auf die nächste Entwicklungsstufe einer 20 MW Demoanlage erfolgen. Im Vergleich aller durchgeführten Versuche hat sich insbesondere das Hochtemperaturventil, intern Spieß genannt, für den Scale-up auf konventionelle Anlagen bewährt. Die optimierte Anlagenkonfiguration an der TU Darmstadt besteht aus einem integrierten Spieß in der Umlaufschleuse nach dem Kalzinator. Die interne Rezirkulation im Kalzinator ist im Vollastfall ohne Durchfluss und wird bei Teillastbetrieb verwendet, um eine optimale Fluidisierung gewährleisten zu können. Der Kalzinatorquerschnitt ist so gewählt, dass eine vollständige Verbrennung gewährleistet werden kann. Bei der Auslegung von konventionellen Anlagen wird man den Querschnitt je nach Randbedingung ca. 20-50 %, kleiner als im Karbonator dimensionieren. Weiter kann auch auf eine Förderschnecke verzichtet werden. Diese wurde für eine bessere Parametervariation und Auswertungsmöglichkeit der Kampagnen in der Testanlage bevorzugt, stellt jedoch durch die höheren Kosten und die größere Fehleranfälligkeit nicht die bevorzugte Option für den großtechnischen Betrieb dar. Hier ist eine doppelte Umlaufschleuse, ein Spieß oder ein Förderventil besser geeignet.

Weiterer Forschungsbedarf besteht bei der Integration des Carbonate-Looping-Prozesses in die Zementherstellung. Auch in der Nutzung von alternativen Energiequellen für den Kalzinator besteht weiterer Forschungsbedarf. So ist im Carbonate-Looping-Prozess auch der Einsatz von Ersatzbrennstoffen oder Biomasse im Kalzinator denkbar. Ferner ist es möglich, die notwendige Energie indirekt durch Heat-Pipes dem Kalzinator zur Verfügung zu stellen. Die Luftzerlegungsanlage kann entfallen und der entstehende CO<sub>2</sub>-Strom ist noch reiner. Damit lässt sich ein geringerer Wirkungsgradverlust und ein geringerer Bedarf an Absorbens realisieren.

Der nächste wichtige Schritt für das Carbonate-Looping-Verfahren ist jedoch, ein positives Marktumfeld für CCS-Technologien zu schaffen. Ein Markt für diese Technologie wird es nur geben, wenn Anreize für die Senkung der Treibhausgasemissionen geschaffen werden oder Abgaben für die Emission im Allgemeinen existieren. Ferner benötigt die Industrie verlässliche gesetzliche

---

Grundlagen, die eine langfristige Planungssicherheit für CCS-Projekte sicherstellen. Dafür notwendig ist auch ein Rahmenplan für den Transport und die Lagerung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>. Ohne offizielle CO<sub>2</sub>-Speichermöglichkeiten und offizielle Transportkorridore wird kein größeres CO<sub>2</sub>-Abscheideprojekt realisiert werden. So wurde trotz einer EU-Förderung mit 3,7 Milliarden Euro kein einziges Projekt aus dem NER300-Programm realisiert. Die Rechnungsprüfer der EU selbst stellten fest, dass einer der Hauptgründe in den fehlenden rechtlichen Rahmenbedingungen zu finden ist [43].

Eine weitere wichtige Komponente für die Realisierung von CCS-Projekten ist die Wahrnehmung gegenüber dieser Technologie in der Öffentlichkeit. Derzeit besteht eine große Wissenslücke gegenüber den möglichen Verfahren und Speichermöglichkeiten in der Bevölkerung. Es ist wichtig, diese aufzuklären und eine Akzeptanz für CCS-Technologien zu schaffen. Hier ist eine offene Kommunikation zwischen Medien, Behörden, Öffentlichkeit und Industrie für eine realisierbare Lösung notwendig.

Zu den schwierigen wirtschaftlichen Rahmenbedingungen der Kraftwerksbetreiber kommen in Zukunft hohe Pflichten zur Vermeidung der CO<sub>2</sub>-Emission hinzu. Dadurch steigen die Anforderungen im Betriebsablauf von konventionellen Kraftwerken deutlich. Häufig lässt sich ein wirtschaftlicher Betrieb dann nicht mehr realisieren. Dennoch ist die konventionelle Energieerzeugung weiterhin notwendig. Eine Investition der Kraftwerksbetreiber in die CCS-Technik ist unter den derzeit ökonomisch und gesetzlich vorherrschenden Randbedingungen jedoch nicht zu erwarten. In diesem Kontext ist eine forcierte staatliche Forschung zur Optimierung des Carbonate-Looping-Prozesses in Verbindung mit dem Bau einer Demoanlage aus Umweltgesichtspunkten anzustreben.



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] ABANADES, J. C.: *The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO*. *Chemical Engineering Journal*, 90:303–306, 2000.
- [2] ABANADES, J. C. und D. ALVAREZ: *Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with Lime*. *Energy & Fuels*, 17:308–315, 2003.
- [3] ABANADES, J. C., E. J. ANTHONY, J. S. WANG und J. E. OAKLEY: *Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO<sub>2</sub> Capture with CaO*. *Environmental Science & Technology*, 39:2861–2866, 2005.
- [4] ABANADES, J. C., B. ARIAS, A. LYNKFELT, T. MATTISSON, D. E. WILEY, H. LI, M. T. HO, E. MANGANO und S. BRANDANI: *Emerging CO<sub>2</sub> capture systems*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40:126–166, 9 2015.
- [5] AGNEW, J., E. HAMPARTSOUMIAN, J.-M. JONES und W. NIMMO: *The simultaneous calcination and sintering of calcium based sorbents under a combustion atmosphere*. *Fuel*, 79:1515–1523, 2000.
- [6] ALLEN, D. und A. N. HAYHURST: *Kinetics of the reaction between gaseous sulphur dioxide and solid calcium oxide, mechanisms and kinetics*. *Chemical Society of Faraday Transactions*, 92:1227–1238, 1996.
- [7] ALLEN, D. und A. N. HAYHURST: *Kinetics of the reaction between gaseous sulphur trioxide and solid calcium oxide*. *Chemical Society of Faraday Transactions*, 92:1239–1242, 1997.
- [8] ALONSO, M., N. RODRÍGUEZ, G. GRASA und J. C. ABANADES: *Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from a Combustion flue gas*. *Chemical Engineering Science*, 64:883–891, 2009.
- [9] ANHELDEN, M., U. BURCHHARDT, H. ECKE, R. FABER, O. JIDINGER, R. GIERING, H. KASS, S. LYSK, E. RAMSTRÖM und J. YAN: *Overview of operational experience and results from test activities in Vattenfalls 30 MWth oxyfuel pilot plant in Schwarze Pumpe*. *Energy Procedia*, 4:941–950, 2011.
- [10] ANTHONY, E. J. und D. L. GRANATSTEIN: *Sulphation phenomenon in fluidized bed combustion systems*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27:215–236, 2001.
- [11] ANTHONY, E. J., A. P. IRIBARNE, J. V. IRIBARNE und L. JIA: *Reuse of landfilled FBC residues*. *Fuel*, 76:603–606, 1997.
- [12] ANTHONY, E. J. und L. JIA: *Agglomeration and strength development of deposits in CFBC boilers firing high sulphur fuels*. *Fuel*, 79:1933–1942, 2000.

- 
- [13] ARBEITSGEMEINSSCHAFT ENERGIEBILANZEN E. V.: *Stromerzeugung nach Energieträgern 1990 - 2017 (Stand Februar 2018)*. AG Energiebilanzen; Abgerufen am 17.07.2018.
- [14] ARIAS, B., M. E. DIEGO, J. ABANADES, M. LORENZO, L. DIAZ, D. MARTÍNEZ, J. ALVAREZ und A. SÁNCHEZ-BIEZMA: *Demonstration of steady state CO<sub>2</sub> capture in a 1.7MW<sub>th</sub> calcium looping pilot*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 18:237 – 245, 2013.
- [15] ARIAS, B., M. E. DIEGO, A. MÉNDEZ, M. ALONSO und A. J. C.: *Calcium looping performance under extreme oxy-fuel combustion conditions in the calciner*. Fuel Processing Technology, 222:711–717, 2018.
- [16] BAEYENS, J., P. CUVELIER und D. GELDART: *The Development, Design and Operation of a Fluidized Bed Limestone Calciner*. Zement-Kalk-Gips, 12:620–627, 1989.
- [17] BAKER, E. H.: *The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1–300 Atmospheres*. Journal of Chemistry Society, 464, 1962.
- [18] BANKS, B. und M. BIGLAND-PRITCHARD: *SaskPower's Carbon Capture Project. What Risk? What Reward?*. Techn. Ber., Canadian Centre for Policy Alternatives, 2015.
- [19] BEHNS, W., J. DALICHAU, P. KÄFERSTEIN und L. MÖRL: *Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten*. Chemie Ingenieur Technik, 70:1061, 1998.
- [20] BELL, M.: *No more retrofits for carbon capture and storage at Boundary Dam: SaskPower*. The Canadian Press; Abgerufen am 17.07.2018.
- [21] BHATIA, S. K. und D. D. PERLMUTTER: *The effect of product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub>-lime reaction*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 29, 1983.
- [22] BLUNDEN, J., D. S. ARNDT und G. HARTFIELD: *State of the Climate in 2017*. Bull. Amer. Meteor. Soc., 99:i–332, 2018.
- [23] BORGWARDT, R. H.: *Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 31:103–111, 1985.
- [24] BORGWARDT, R. H.: *Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 28:493–500, 1989.
- [25] BOURZAC, K.: *We have the technology*. Nature, International journal of science, 550:66–69, 2017.
- [26] BRUNAUER, S., P. H. EMMETT und E. TELLER: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 60:309–319, 1938.
- [27] BUI, M., C. S. ADJIMAN, A. BARDOW, E. ANTHONY, A. BOSTON, S. BROWN, P. S. FENNELL, S. FUSS, A. GALINDO, L. A. HACKETT, J. P. HALLETT, H. J. HERZOG, G. JACKSON, J. KEMPER, S. KREYOR, G. C. MAITLAND, M. MATUSZEWSKI, I. S. METCALFE, C. PETIT und N. MAC DOWELL: *Carbon capture and storage (CCS): The way forward*. Energy and Environmental Science, 11, 03 2018.

- 
- [28] CANADIAN ELECTRICAL ASSOCIATION: *Investigation of advanced ash management technologies of CFBV and LIFAC residues*. In: Report 9141 G 890, June 1997.
- [29] CARELLO, S. A. und A. C. F. VILELA: *Evaluation of the reactivity of south Brazilian limestones in relation to pure SO<sub>2</sub> through thermoanalysis and scanning electron microscopy*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 32:3135–3142, 1993.
- [30] CHANG, M. H., W. C. CHEN, C. M. HUANG, L. W. H., Y. C. CHOU, W. C. CHANG, W. CHEN, J. Y. CHEN, K. E. HUANG und H. W. HSU: *Design and Experimental Testing of a 1,9 MW<sub>th</sub> Calcium Looping Pilot Plant*. Energy Procedia, 63:2100–2108, 2014.
- [31] CHARITOS, A.: *Experimental Characterization of the Calcium Looping Process for CO<sub>2</sub> Capture*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, 2013.
- [32] CHARITOS, A., C. HAWTHORNE, A. R. BIDWE, S. SIVALINGAM, A. SCHUSTER, H. SPIETHOFF und G. SCHEFFKNECHT: *Parametric investigation of the calcium looping process for CO<sub>2</sub> capture in a 10 kW<sub>th</sub> dual fluidized bed*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 4:776–784, 2010.
- [33] CHARITOS, A., N. RODRÍGUEZ, C. HAWTHORNE, M. ALONSO, M. ZIEBA, B. ARIAS, G. KOPANAKIS, G. SCHEFFKNECHT und J. C. ABANADES: *Experimental Validation of the Calcium Looping CO<sub>2</sub> Capture Process with Two Circulating Fluidized Bed Carbonator Reactors*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50:6171–6174, 2011.
- [34] CHASE JR., M. W.: *Thermochemical Tables Part I and II*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 9, 4, 1988.
- [35] CHENG, J., J. ZHOU, L. JIU, Z. ZHOU, Z. HUANG, X. CAO, X. ZHAO und K. CEN: *Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: A Review*. Progress in Energy and Combustion Science, 29:381–405, 2003.
- [36] CURRAN, G. P., C. E. FINK und E. GORIN: *CO<sub>2</sub> acceptor gasification process*. In: Schora, F.C., Symposium Chairman. *Fuel Gasification*. American Chemical Society, Washington, D.C, 1966.
- [37] DAM-JOHANSEN, K. und K. ØSTEERGARD: *High temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - I. Comparison of limestone in two laboratory reactors and a pilot plant*. Chemical Engineering Science, 46:53–60, 1991.
- [38] DAM-JOHANSEN, K. und K. ØSTEERGARD: *High temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - IV. A discussion of chemical reaction mechanisms and kinetics*. Chemical Engineering Science, 46:855–859, 1991.
- [39] DENNIS, J. S. und A. N. HAYHURST: *The effect of temperature on the kinetics and extend of SO<sub>2</sub> uptake by calcareous materials during fluidised bed combustion*. Proc. 20th Symposium (Int) on Combustion, the Combustion Institute, 31:1347–1355, 1984.

- 
- [40] DENNIS, J. S. und A. N. HAYHURST: *The effect of CO<sub>2</sub> on the kinetics and extend of calcination of limestone and dolomite particles in fluidized beds*. Chemical Engineering Science, 42:2361–2372, 1987.
- [41] DENNIS, J. S. und A. N. HAYHURST: *Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases*. Chemical Engineering Science, 45:1175–1187, 1990.
- [42] DESCAMPS, C., C. BOUALLOU und M. KANNICHE: *Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Power Plant including CO<sub>2</sub> removal*. Energy, 33:874–881, 2008.
- [43] DEUTSCHE PRESSE-AGENTUR: *Förderprogramme für CO<sub>2</sub>-Speicherung sind zu teuer*. Abgerufen am 24.10.2018.
- [44] DIEGO, M. E. und M. ALONSO: *Operational feasibility of biomass combustion with in situ CO<sub>2</sub> capture by CaO during 360 h in a 300 kW<sub>th</sub> calcium looping facility*. Fuel, 181:325–329, 2016.
- [45] DIEGO, M. E., B. ARIAS, G. GRASA, J. C. ABANADES, C. DÍAZ und A. LORENZO, M. SÁNCHEZ-BIEZMA: *Calium Looping with Enhanced Sorbent Performance: Experimental Testing in a Large Pilot Plant*. Energy Procedia, 63:2060–2069, 2014.
- [46] DIETER, H., C. HAWTHORNE, M. ZIEBA und G. SCHEFFKNECHT: *Progress in Calcium Looping Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture: Successful Pilot Scale Demonstration*. Energy Procedia, 37:48–56, 2013.
- [47] DUELLI, G. V., A. CHARITOS, M. E. DIEGO, E. STAVROULAKIS, H. DIETER und G. SCHEFFKNECHT: *Investigations at a 10 kW<sub>th</sub> calcium looping dual fluidized bed facility: Limestone calcination and CO<sub>2</sub> capture under high CO<sub>2</sub> and water vapor atmosphere*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 33:103–112, 2015.
- [48] ELSER, R. und MITARBEITER: *Planung, Bau, Inbetriebnahme und Betrieb von Kraftwerken*. Vorlesungsmanuskript an der Technischen Universität Darmstadt, 2011.
- [49] EPPLE, B. und MITARBEITER: *Energiesysteme III*. Vorlesungsmanuskript an der Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [50] FIELDER, R. B., N. A. BURDET und J. F. DAVIDSON: *Reaction of sulphur dioxide with limestone particles: the influence of sulphur trioxide*. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, 57:276–280, 1979.
- [51] FINKENRATH, M.: *Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation*. Techn. Ber., Bericht, International Energy Agency, 2011.
- [52] FLORIN, N. H. und A. T. HARRIS: *Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents*. Chemical Engineering Science, 63:287–263, 2008.

- 
- [53] FUERTES, A. B., D. ALVAREZ, F. RUBIERA, J. J. PIS und G. MARBAN: *Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles*. Chemical Engineering Communication, 109:73–88, 1991.
- [54] GALLOY, A.: *Experimentelle Untersuchungen an einer Carbonate Looping Versuchsanlage mit 1 MW thermischer Leistung*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Maschinenbau, Institut für Energiesysteme und Energietechnik, 2014.
- [55] GARCIA-LABIANO, F., A. ABAD, L. F. DE DIEGO, P. GAYÁN und J. ADÁNEZ: *Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO<sub>2</sub> concentrations*. Chemical Engineering Science, 57:2381–2393, 2002.
- [56] GELDART, D.: *Gas Fluidization Technology*. Wiley, Chichester New York, 1986.
- [57] GEORGAKIS, C., C. G. CHANG und J. SZEKELY: *A changing grain size model for gas-solid reactions*. Chemical Engineering Science, 34:1072–1075, 1970.
- [58] GERTHSEN, C., H. O. KNESER und H. VOGEL: *Physik: Ein Lehrbuch Zum Gebrauch Neben Vorlesungen (Springer-Lehrbuch)*. Springer, 5 1992.
- [59] GEUSS, M.: *\$7.5 billion Kemper power plant suspends coal gasification*. ArsTechnica; Abgerufen am 17.07.2018.
- [60] GOSH-DASTIDAR, A., S. MUHALI, R. AGNIHOTRI und L. S. FAN: *Investigation of high-reactivity calcium carbonate sorbent for enhanced SO<sub>2</sub> capture*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 35:598–606, 1996.
- [61] GRACE, J. R.: *Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 64:353–363, 06 1986.
- [62] GRACE, J. R., A. A. AVIDAN und T. M. KNOWLTON: *Circulating Fluidized Beds*. Chapman & Hall, London, 1997.
- [63] GRASA, G., J. ABANADES, M. ALONSO und B. GONZÁLEZ: *Reactivity of Highly Cycled Particles of CaO in a Carbonation/Calcination Loop*. Chemical Engineering Journal, 137:561–567, 2008.
- [64] GRASA, G. S. und J. C. ABANADES: *CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45:8846–8851, 2006.
- [65] GUILLENA, M. J. MUÑOZ, A. LINARES-SOLANO und C. SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA: *A study of CaO-SO<sub>2</sub> interaction*. Applied Surface Science, 81:409–415, 1994.
- [66] GUILLENA, M. J. MUÑOZ, A. LINARES-SOLANO und C. SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA: *High temperature SO<sub>2</sub> retention by CaO*. Applied Surface Science, 99:111–117, 1996.

- 
- [67] GÖTZ, M., J. LEFEBVRE, F. MÖRS, A. MCDANIEL KOCH, F. GRAF, S. BAJOHR, R. REIMERT und T. KOLB: *Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review*. Renewable Energy, 85:1371–1390, 2016.
- [68] HAAF, M., J. HILZ, M. HELBIG, C. WEINGÄRTNER, O. STALLMANN, J. STRÖHLE und B. EPPLE: *Assessment of the Operability of a 20 MW<sub>th</sub> Calcium Looping Demonstration Plant by Advanced Process Modelling*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 75:224–234, 2018.
- [69] HANSEN, P. F. B., K. DAM-JOHANSEN und K. ØSTEERGARD: *High temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - V. The effect of periodically changing oxidising and reducing conditions*. Chemical Engineering Science, 48:1325–1341, 1993.
- [70] HEESINK, A. B. M. und H. M. G. TEMMINK: *Process for removing carbon dioxide regeneratively from gas streams*. Patent WO1994001203A1, 1994.
- [71] HELBIG, M., J. HILZ, M. HAAF, A. DAIKELER, J. STRÖHLE und B. EPPLE: *Long-term Carbonate Looping Testing in a 1 MW<sub>th</sub> Pilot Plant with Hard Coal and Lignite*. Energy Procedia, 114:179–190, 2017.
- [72] HILL, K. J. und E. R. S. WINTER: *Thermal dissociation pressure of calcium carbonate*. Journal of Physical Chemistry, 60:1361–1362, 1956.
- [73] HILZ, J., M. HELBIG, M. HAAF, A. DAIKELER, J. STRÖHLE und B. EPPLE: *Investigation of the fuel influence on the carbonate looping process in 1 MW<sub>th</sub> scale*. Fuel Processing Technology, 169:170–177, 2018.
- [74] HORNBERGER, M., R. SPÖRL und G. SCHEFFKNECHT: *Calcium looping for CO<sub>2</sub> capture in cement plants - pilot scale test*. Energy Procedia, 114:6171–6174, 2017.
- [75] HU, N. und A. W. SCARONI: *Calcination of pulverised limestone particles under furnace injection conditions*. Fuel, 75:177–186, 1996.
- [76] HUANG, J. M. und K. E. DAUGHERTY: *Inhibition of the calcination of calcium carbonate*. Thermochim. Acta, 130:173–176, 1988.
- [77] HUANG, J. M. und K. E. DAUGHERTY: *Lithium carbonate enhancement of the calcination of calcium carbonate: proposed extended-shell model*. Thermochim. Acta, 118:135–141, 1988.
- [78] ILLERUP, J. B., K. DAM-JOHANSEN und K. LUNDEN: *High temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - VI. The influence of high pressure*. Chemical Engineering Science, 48:2151–2157, 1993.
- [79] IRIBARNE, A. P., J. V. IRIBARNE, E. J. ANTHONY und J. BLONDIN: *The phase analysis of coal combustion ashes*. Journal of Energy Ressources Technology, 116:278–286, 1994.
-



- 
- [80] JANICKA, J. und MITARBEITER: *Nachhaltige Verbrennungstechnologien A*. Vorlesungsmanuskript an der Technische Universität Darmstadt, 2009/2010.
- [81] JANICKA, J. und MITARBEITER: *Ökologische und wirtschaftliche Aspekte der Energiewandlung*. Vorlesungsmanuskript an der Technischen Universität Darmstadt, 2010/2011.
- [82] JOHNSTON, J.: *The thermal dissociation of calcium carbonate*. Journal of American Chemistry Society, 32:938–946, 1910.
- [83] JULIEN, S., C. M. H. BRERETON, C. J. LIM, J. R. GRACE, J. H. CHIU und R. S. SKOWYRA: *Spent sorbent reactivation using steam*. 13. international conference on fluidized-bed combustion, Orlando, FL (US), 12 1995.
- [84] JUNK, M., M. REITZ, J. STRÖHLE und B. EPPLE: *Technical and Economical Assessment of the Indirectly Heated Carbonate Looping Process*. Journal of Energy Resources Technology, 138:8, 2016.
- [85] KAMPHUIS, B., A. W. POTMA, W. PRINS und W. P. M. VAN SWAIJ: *The reductive decomposition of calcium sulphate - I. Kinetics of the apparent solid-solid reaction*. Chemical Engineering Science, 48:105–116, 1993.
- [86] KOLOVOS, K., P. LOUYS, S. TSIVILIS und G. KAKALI: *The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system Part I. Anions*. Cement and Concrete Research, 31:425–429, 2001.
- [87] KOLOVOS, K., S. TSIVILIS und G. KAKALI: *The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system Part II. Cations*. Cement and Concrete Research, 32:463–469, 2002.
- [88] KOMMISSION, E.: *Energy Roadmap 2050*. Techn. Ber., Publications Office of the European Union, 2012.
- [89] KRAUME, M.: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik Grundlagen und apparative Umsetzungen*. Springer Vieweg, Berlin u.a, 2012.
- [90] KREMER, J., A. GALLOY, J. STRÖHLE und B. EPPLE: *Continuous CO<sub>2</sub> Capture in a 1 MW<sub>th</sub> Carbonate Looping Pilot Plant*. Chemical Engineering & Technology, 36:1518–1524, 2013.
- [91] LAURSEN, K., W. DUO, J. R. GRACE und J. LIM: *Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones*. Fuel, 79:153–163, 2000.
- [92] LECKNER, B. und L. E. ÅMAND: *Emissions from a circulating and a stationary fluidized bed boiler: a comparison..* In: Mustonen JP, editor. *Proceedings of the Ninth International Conference on FBC*, S. 891–897, 1987.
- [93] LEVENSPIEL, O.: *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, New York, 1999.



- 
- [94] LHOIST RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT S.A: *Deliverable D2.1.1 Results from Attrition Tests*. Project no: TGC3.01/10; Carbon capture by means of an indirectly heated carbonate looping proces, 2011.
- [95] LHOIST WESTERN EUROPE: *Produktdatenblatt, Feinkalksteingrieß 0,09-0,2 mm*. Stand: Dezember 2015, Dezember 2015.
- [96] LHOIST WESTERN EUROPE RHEINKALK GMBH WERK MESSINGHAUSEN: *Produktdatenblatt, Kalksteinkörnung 0,3-0,7 mm*. Stand: April 2014, April 2014.
- [97] LIANG, Z. H., W. RONGWONG, H. LIU, K. FU, H. GAO, F. CAO, R. ZHANG, T. SEMA, A. HENNI, K. SUMON, D. NATH, D. GELOWITZ, W. SRISANG, C. SAIWAN, A. BENAMOR, M. AL-MARRI, H. SHI, T. SUPAP, C. CHAN, Q. ZHOU, M. ABU ZAHRA, M. WILSON, W. OLSON, R. IDEM und P. T. TONTIWACHWUTHIKUL: *Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 40:26–54, 2015.
- [98] LU, D. Y., R. W. HUGHES, A. E. J. und V. MANOVIC: *Sintering and Reactivity of CaCO<sub>3</sub>-Based Sorbents for In Situ CO<sub>2</sub> Capture in Fluidized Beds under Realistic Calcination Conditions*. Journal of Environmental Engineering, 135:404–410, 2009.
- [99] LYNGBELT, A. und B. LECKNER: *SO<sub>2</sub> capture in fluidized-bed boilers: re-emission of SO<sub>2</sub> due to reduction of CaSO<sub>4</sub>*. Chemical Engineering Science, S. 62–72, 1989.
- [100] LYSIKOV, A. I., A. N. SALANOV und A. G. OKUNEV: *Change of CO<sub>2</sub> Carrying Capacity of CaO in Isothermal Recarbonation-Decomposition Cycles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46:4633–4638, 2007.
- [101] MACIEJEWSKI, M. und A. RELLER: *How (un)reliable are kinetic data of reversible solid-state decomposition processes?*. Thermochemica Acta, 110:145–152, 1987.
- [102] MAHULI, S. K., R. AGNIHOTRI, R. JADHAV, S. CHAUK und L. S. FAN: *Combined calcination, sintering and sulfation model for CaCO<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub> Reaction*. American Institute of Chemical Engineering Journal, 43:2322, 1997.
- [103] MARTENS, S., A. LIEBSCHER, F. MÖLLER, J. HENNINGES, T. KEMPKA, S. LÜTH, B. NORDEN, B. PREVENDEL, A. SZIZYBALSKI, M. ZIMMER, M. KÜHN und K. GROUP: *CO<sub>2</sub> Storage at the Ketzin Pilot Site, Germany: Fourth Year of Injection, Monitoring, Modelling and Verification*. Energy Procedia, 37:6434–6443, 2013.
- [104] MATTHEWS, H.: *Introduction to Post Combustion Carbon Capture Technology*. IEAGHG Summer School Regina, July 2016.
- [105] MATTISSON, T.: *Sulfur capture during combustion of coal in circulating fluidized bed boilers*. Doktorarbeit, Göteborg University, 1998.

- 
- [106] MATTISSON, T. und A. LYNKFELT: *The reaction between limestone and SO<sub>2</sub> under periodically changing oxidising/reducing conditions - effect of temperature and limestone type*. *Thermochim. Acta*, 325:59–67, 1999.
- [107] METZ, B., D. OGUNLADE, H. DE CONINCK, M. LOOS und L. MEYER: *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Techn. Ber., Cambridge University Press, UK. pp, 2005.
- [108] MULLIER, M. A., J. P. K. SEVILLE und M. J. ADAMS: *The Effect of Agglomerate Strength on Attrition during Processing*. *Powder Technology*, 65:321–333, 1991.
- [109] MÜLLER, A.: *Inbetriebnahme eines Batch-Reaktors zur Untersuchung zum CO<sub>2</sub>-Einbindungsverhalten von unterschiedlichen Kalksteinsorten im Carbonate-Looping-Prozess*. Diplomarbeit, Institut für Maschinenbau, Fachbereich Energiesystem und Energietechnik, 2015.
- [110] NETSCH GMBH & CO. HOLDING KG: *Technische Daten - STA 449 F3 Jupiter*. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte-loesungen/simultane-thermogravimetrie-dynamische-differenzkalorimetrie/sta-449-f3-jupiter/> - letzter Abruf 05.10.18, 2018.
- [111] NOAA GLOBAL MONITORING DIVISION AND SCRIPPS INSTITUTION OF OCEANOGRAPHY: *ESR-L/GMD FTP Data Finder*. Abgerufen am 18.07.2018.
- [112] NOVAK, P. und M. KORBEL: *Mineralien-Enzyklopädie*. Nebel Verlag, 2002.
- [113] O'BRIEN, S.: *Carbon Capture and Storage Risk: Assessment and Mitigation*. IEAGHG Summer School Regina, July 2016.
- [114] OHLE, A.: *CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Gasstroemen durch Absorption in Poly(methyldiglykol)-amin*. Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, 2009.
- [115] OHLEMÜLLER, P., J. P. BUSCH, M. REITZ, J. STRÖHLE und B. EPPLE: *Chemical-Looping Combustion of Hard Coal: Autothermal Operation of a 1 MWth Pilot Plant*. *Journal of Energy Resources Technology*, 138:1–7, 2016.
- [116] OLTROGGE, R. D.: *Correlation of the Bubble Point and Dense Phase Expansions for Small-Particle Gas-Fluidized Beds*. Doktorarbeit, University of Michigan, 1972.
- [117] ORTIZ, C., R. CHACARTEGUI, J. M. VALVERDE, J. A. BECERRA und L. A. PEREZ-MAQUEDA: *A new model of the carbonator reactor in the calcium looping technology for post-combustion CO<sub>2</sub> Capture*. *Fuel*, 160:328–338, 2015.
- [118] PATANEN, J., P. BACKMAN und M. HUPA: *The effect of HCl on the formation of calcium silicates in sand beds in fluidized bed boilers*. *Combustion and Flame*, 130:376–380, 2002.
- [119] RANGELOVA, J.: *Abriebsverhalten von Feststoffpartikeln in Wirbelschichten*. Doktorarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, 2002.

- 
- [120] RAY, Y. C., T. S. JIANG und T. L. JIANG: *Particle population model for a fluidized bed with attrition*. Powder Technology, 52:35–48, 1987.
- [121] REITZ, M.: *Experimentelle Untersuchung und Bewertung eines indirekt beheizten Carbonate-Looping-Prozesses*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Maschinenbau, Institut für Energiesysteme und Energietechnik, 2017.
- [122] REITZ, M., M. JUNK, J. STRÖHLE und B. EPPEL: *Desing and operation of a 300 kW<sub>th</sub> carbonate looping pilot plant*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 54:272–281, 2016.
- [123] ROCKSTRÖM, J., O. GAFFNEY, J. ROGELJ, M. MEINSHAUSEN, N. NAKICENOVIC und H. J. SCHELLNHUBER: *A roadmap for rapid decarbonization*. Science, 355:1269–1271, 2017.
- [124] ROMANO, M. C.: *Modelling the carbonator of a Ca-looping process for CO<sub>2</sub> capture from power plant flue gas*. Chemical Engineering Science, 69:257–269, 2012.
- [125] RWE POWER AG: *Braunkohlenstaub, Analyseanhaltswerte ab Lieferwerk*. Stand: Oktober 2013, Mai 2013.
- [126] SCHABEL, S. und MITARBEITER: *Mechanischen Verfahrenstechnik*. Vorlesungsmanuskript an der Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [127] SCHMIDT, S.: *Optimierung und experimentelle Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit Monoethanolamin für braunkohlegefeuerte Kraftwerke*. Doktorarbeit, Technische Universität München, Fakultät für Maschinenwesen, Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik, 2014.
- [128] SHIMIZU, T., T. HIRAMA, H. HOSODA, K. KITANO, M. INAGA und K. TEJIMA: *A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from cobustion processes*. Chemical Engineering Research & Design, 77:62–68, 1999.
- [129] SILABAN, A. und P. HARRISON: *High temperature capture of carbon dioxide: Characteristics of the reversible reaction between CaO (s) and CO<sub>2</sub>*. Chemical Engineering Communication, 137:177–190, 1995.
- [130] SILCOX, G. D., J. C. KRAMLICH und D. W. PERSHING: *A mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> particles*. Ind. Eng. Chem. Res., 28:155–160, 1989.
- [131] SMYTH, F. H. und L. H. ADAMS: *The system calcium oxide-carbon dioxide*. Journal of American Chemistry Society, 45:1167–1184, 1923.
- [132] STANGER, R., T. WALL, R. SPÖRL, M. PANERU, M. GRATHWOHL, M. WEIDMANN, G. SCHEFFKNECHT, D. McDONALD, K. MYÖHÄNEN, J. RITVANEN, S. RAHIALA, T. HYPÄNEN, J. MLETZKO, A. KATHER und S. SANTOS: *Oxyfuel Combustion for CO<sub>2</sub> Capture in Power Plants*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 40:55–125, 2015.

- 
- [133] STANKE, K.: *Angewandte Statistik - Erster Teil - Eindimensionale Probleme*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970.
- [134] STEPHAN, P., K. SCHABER, K. STEPHAN und F. MAYINGER: *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [135] STRÖHLE, J., M. JUNK, J. KREMER, A. GALLOY und B. EPPLE: *Carbonate Looping Experiments in a 1 MW<sub>th</sub> Pilot Plant and Model Validation*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 127:13–22, 2014.
- [136] SUN, P., J. R. GRACE, C. JIM LIM und E. ANTHONY: *Determination of intrinsic rate constants of the CaO-CO<sub>2</sub> reaction*. Chemical Engineering Science, 63:47–56, 2008.
- [137] SUZUKI, T., M. TORIUMI, T. SAKEMI, N. MASUI, S. YANO, H. FUJITA und H. FURUKAWA: *Conceptual Design of CO<sub>2</sub> Transportation System for CCS*. Energy Procedia, 37:2989–2996, 2013.
- [138] TAMMANN, G. H. J.: *Lehrbuch der Metallographie: Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen*. Adamant Media Corporation, 2001.
- [139] TAYLOR, H. F. W.: *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, 2 Aufl., 1 1997.
- [140] TRIKKEL, A.: *Estonian calcareous rocks and oil shale ash as sorbents for SO<sub>2</sub>*. Doktorarbeit, Tallinn Technical University, 2001.
- [141] UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE: *Historic Paris Agreement on Climate Change: 195 Nations Set Path to Keep Temperature Rise Well Below 2 Degrees Celsius*. Presseerklärung vom 12. Dezember 2015; Abgerufen am 13.07.2018.
- [142] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: *VDI-Wärmeatlas*. Imprint Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [143] WANG, Y., S. LIN und Y. SUZUKI: *Limestone calcination with CO<sub>2</sub> capture (I): Decomposition behavior in a CO<sub>2</sub> atmosphere*. Energy and Fuels, 21:3317–21, 2007.
- [144] WANG, Y., S. LIN und Y. SUZUKI: *Limestone calcination with CO<sub>2</sub> capture (II): Decomposition in CO<sub>2</sub>/steam and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmospheres*. Energy and Fuels, 22:2326–2331, 2008.
- [145] WANG, Y. und W. J. THOMPSON: *The effects of steam and carbon dioxide on calcite decomposition using dynamic X-ray diffraction*. Chemical Engineering Science, 50:1373–1382, 1995.
- [146] WERTHER, J.: *Grundlagen der Wirbelschichttechnik*. Chemie Ingenieur Technik, 54:876–883, 1982.
- [147] WIECZOREK-CIUROWA, K.: *Analysis, Catalytic sulphation of limestone/lime with platinum: a thermal analysis study*. Journal of Thermal, 38:2101–2101, 1995.

- 
- [148] WINKLER, F.: *Verfahren zum Herstellen von Wassergas*. Patent DE437970C der IG Farbenindustrie AG, 1922.
- [149] WIRTH, K. E.: *Zirkulierende Wirbelschichten*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [150] YANG, W. C.: *Modification and re-interpretation of Geldart's classification of powders*. Powder Technology, 171:69–74, 02 2007.
- [151] YE, Z., W. WANG, Q. ZHONG und I. BJERLE: *High temperature desulfurisation using fine sorbent particles under boiler injection conditions*. Fuel, 74:743–750, 1995.
- [152] ZEMENT KALK GIPS INTERNATIONAL: *ZKG Handbuch Zementanlagenbau 2016/2017 : Leitfaden für Einsteiger in die Zementindustrie*. Bauverlag BV GmbH, Gütersloh, 2016.

---

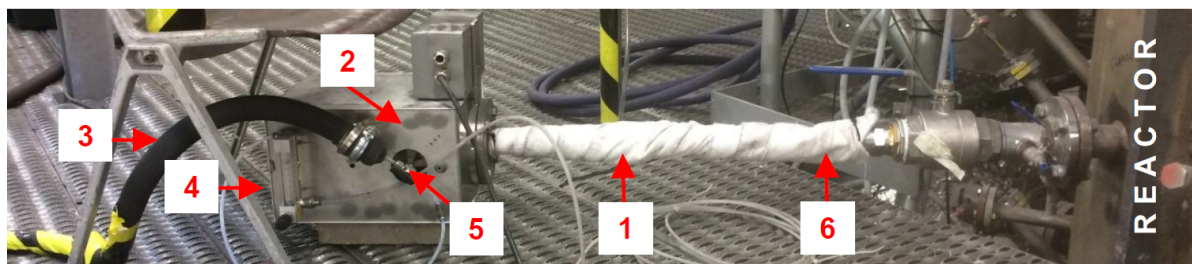
## A Anhang

---

### A.1 Gaskonzentrationsmessungen

---

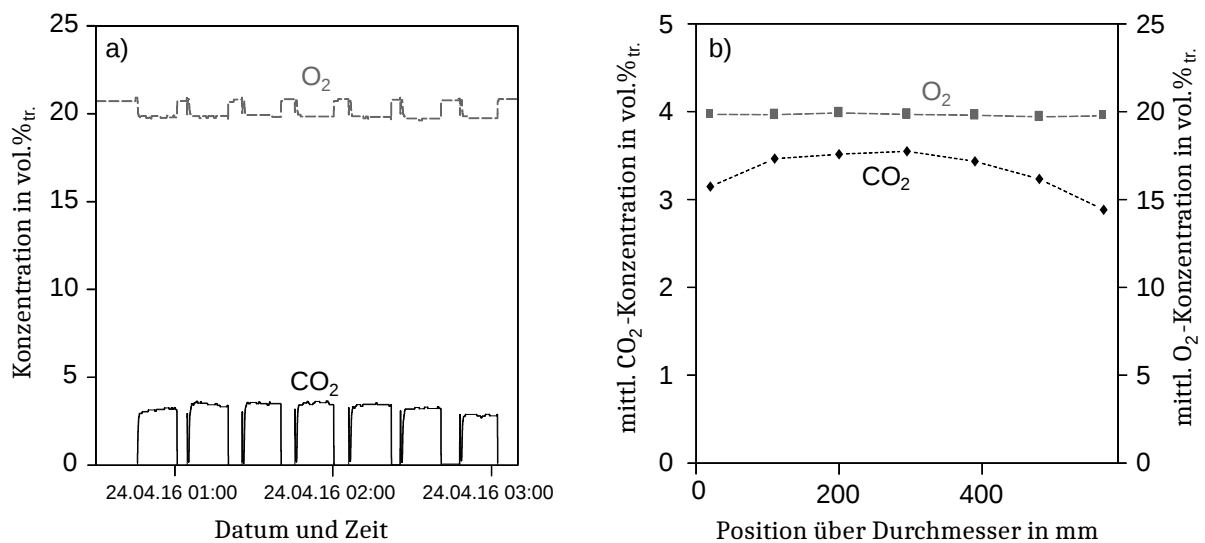
Während Kampagne 1 und 4 wurden Gasmessungen im Karbonator durchgeführt. Das Heißgas-Absaugsystem besteht aus sechs Teilen. Diese sind in Abbildung A.1 dargestellt. Das System besteht aus einer Gasentnahmesonde (1) aus Hochtemperaturstahl, einem beheizten Filter und einem beheizten Schlauch zur Abführung des Reingases zur Gasmessung (2+3). Die Gasanalyse misst durch nondispersive Infrarotmessung die Gase CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. O<sub>2</sub> wird paramagnetisch erfasst. Um die Messung entlang des Reaktorquerschnittes zu ermöglichen lässt sich das Gasentnahmerohr per Stopfbuchse verschieben (6). Der Durchfluss ist per Drei-Wege-Ventil (5) und Durchflussmessung (4) regulierbar.



**Abbildung A.1.:** Gasentnahmesonde zur Profilmessung der Gaskonzentrationen im Reaktor

Die Gasentnahmesonde wurde ca. 1,5 m über dem Düsenboden des Karbonators installiert. Während den Messungen wurde die horizontale Position über den gesamten Querschnitt des Reaktors variiert. Eine Messung wurde je 15 min durchgeführt. Zwischen den Messungen wurde die Sonde mit Druckluft gespült.

In Abbildung A.2 sind die Konzentrationen von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> aus Punkt L43 dargestellt. Die Messung erfolgte mit synthetischem und trockenem Rauchgas bei einer Konzentration von ca. 13 vol.%CO<sub>2</sub>. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration von CO<sub>2</sub> an der Wand des Karbonators ansteigt. In der Mitte des Reaktors ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration mit ca. 3,5 vol.% am höchsten. Der niedrigere Wert am Rand ist durch die abwärts gerichtete Strömung und die dichtere Partikelkonzentration erklärbar. Die Durchschnittskonzentration von ca. 3,3 vol.% kommt der Austrittskonzentration am Karbonator von ca. 3 vol.% relativ nahe. Dadurch ist ersichtlich, dass ein großer Teil der CO<sub>2</sub>-Absorption bereits im unteren Teil des Karbonators geschieht.



**Abbildung A.2.:** Konzentration von  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  innerhalb des Karbonators über der Zeit (a) und gemittelt über die Position (b) während Betriebspunkt L43

## A.2 Beheizte Laborwirbelschicht

Die beheizte Laborwirbelschicht wird genutzt um eine zweite Kalksteinsorte für die CaL-Versuche zu identifizieren. Weiter werden die in der TGA ermittelten Aktivitätswerte der Proben mit Untersuchungsergebnissen aus der Laborwirbelschicht validiert. In Abbildung A.3 ist das Schema und in Abbildung A.4 der Reaktor selbst dargestellt.

## A.3 Betriebspunkte der durchgeführten CaL-Versuche

In den Abbildungen A.5 bis A.10 sind die stündlich gemittelten Variationskoeffizienten und die jeweilige Temperatur im Karbonator aller sechs Kampagnen dargestellt. Da niedrige Variationskoeffizienten auch bei Anfahr-, Abfahr- oder Wartungsbetrieb möglich sein können, dient die Temperatur im Karbonator der Übersicht, ob sich die Versuchsanlage im CaL-Betrieb befindet oder nicht. Die farbig gekennzeichneten Betriebsbereiche werden zur Auswertung des CaL-Verfahrens herangezogen.

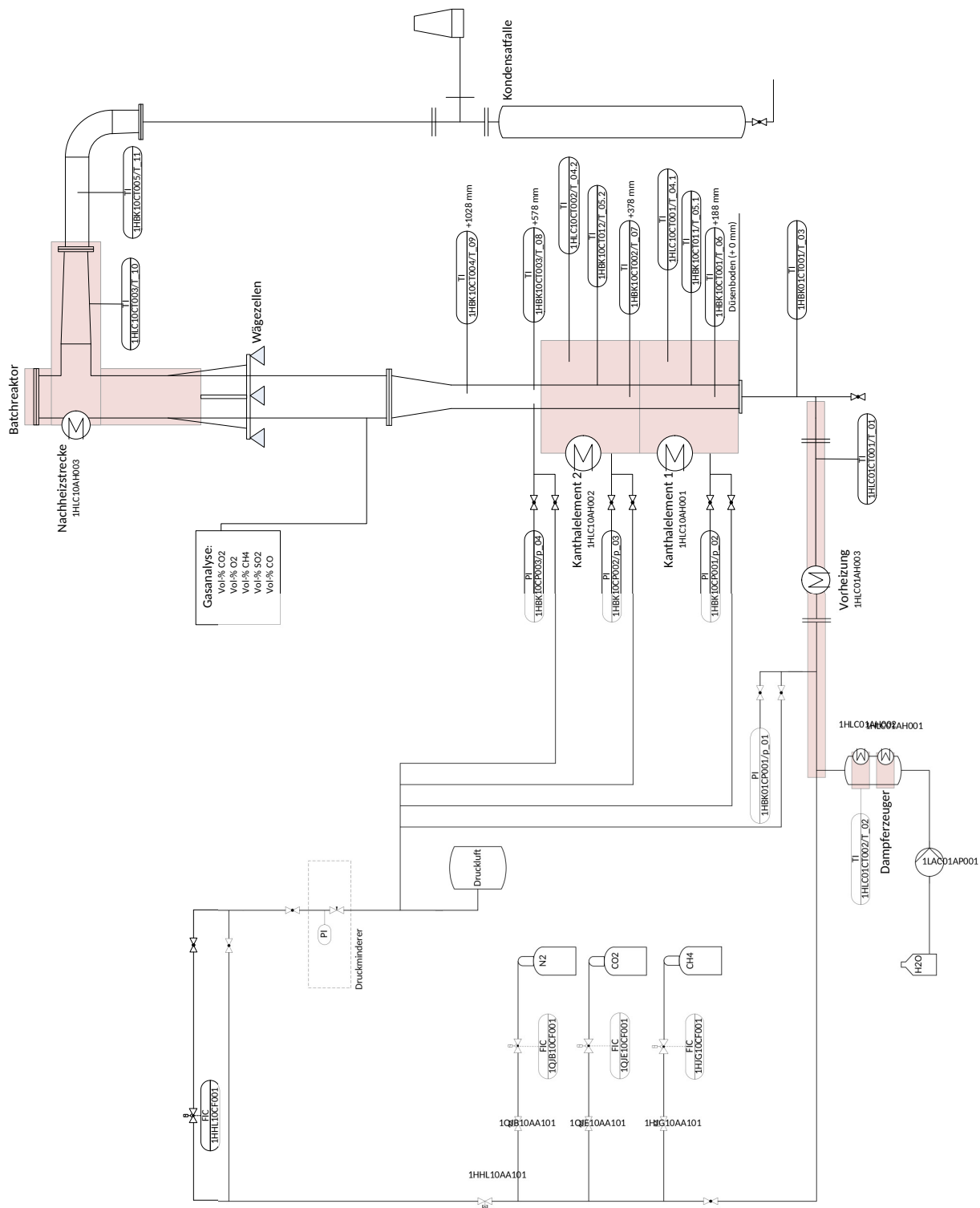
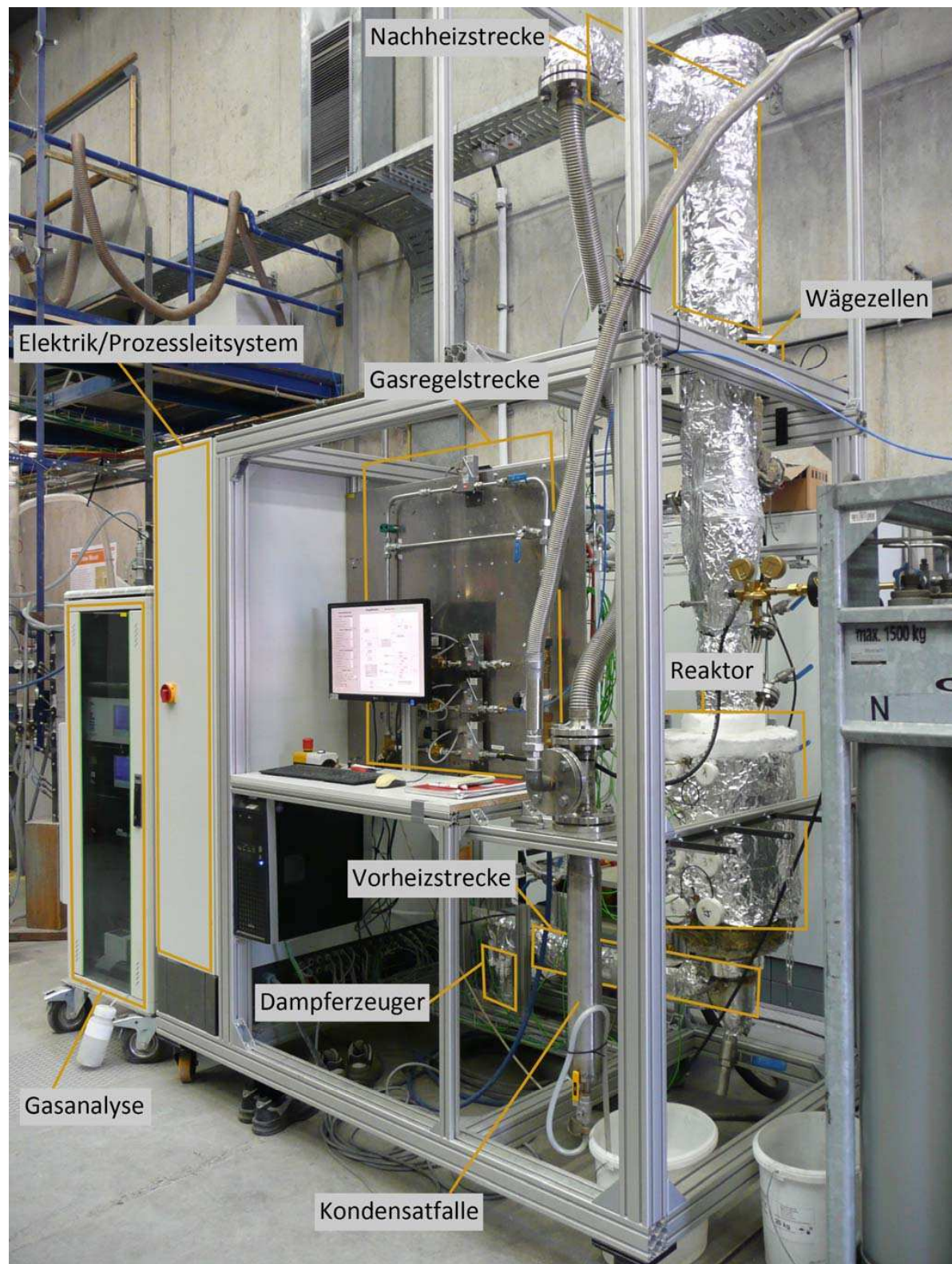


Abbildung A.3.: R & I-Schemata der beheizten Laborwirbelschicht





**Abbildung A.4.:** Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab für Untersuchung der Zyklenfestigkeit frischer Kalksteinsorten und Aktivitätsmessung von Proben der Versuche

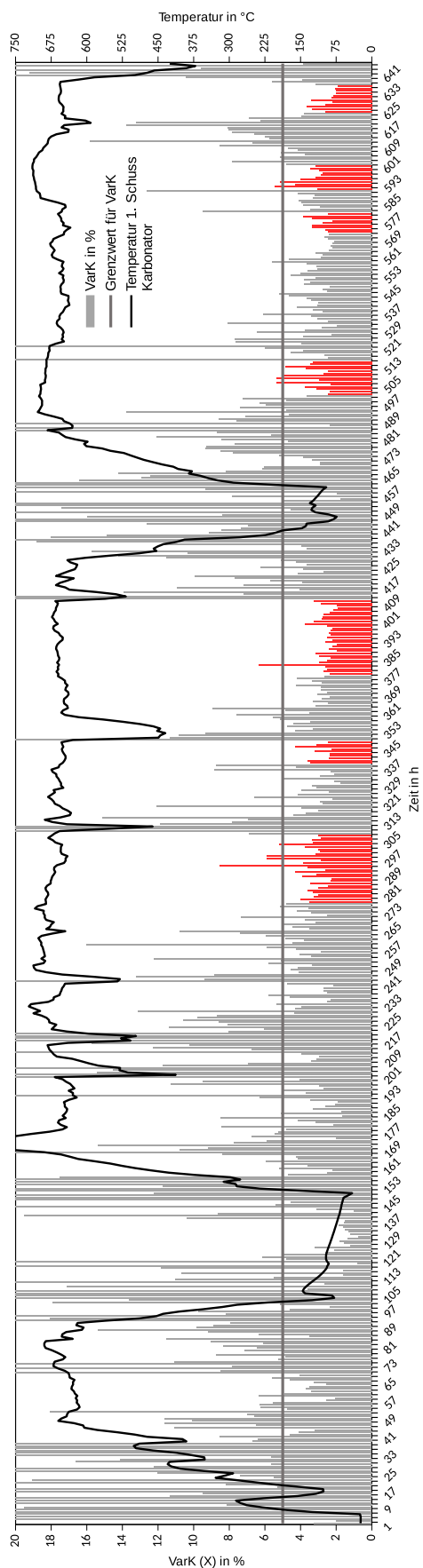


Abbildung A.5.: Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient  $VarK$  für Kampagne 1

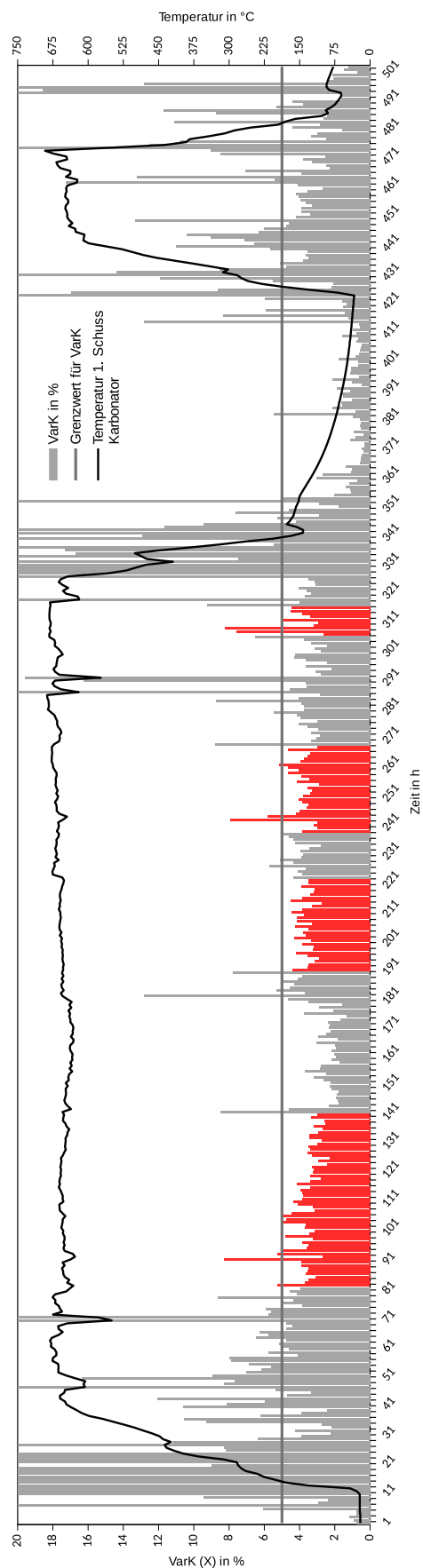


Abbildung A.6.: Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient  $VarK$  für Kampagne 2

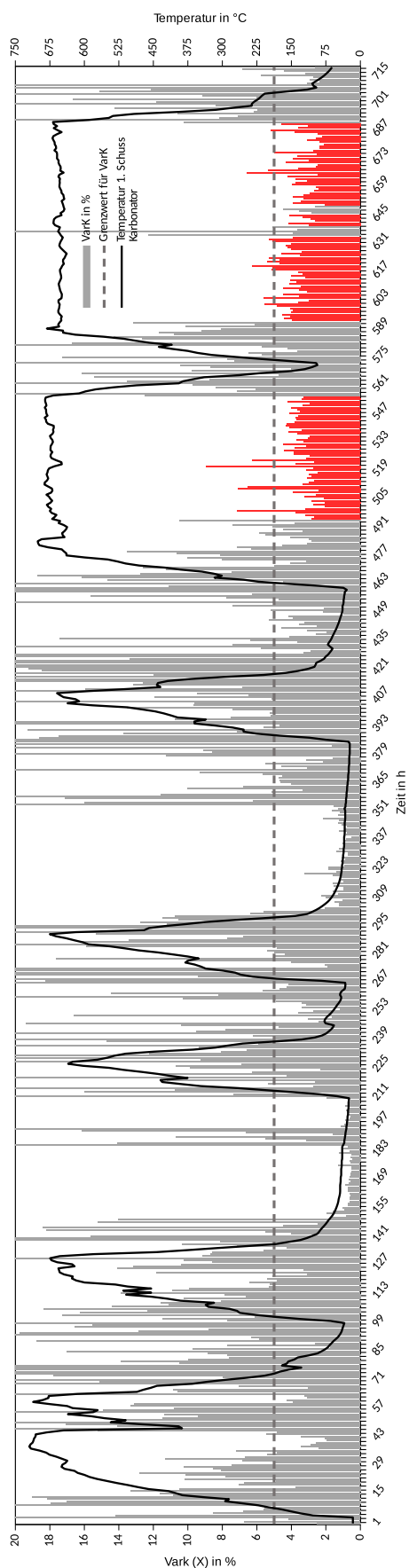


Abbildung A.7.: Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient  $VarK$  für Kampagne 3

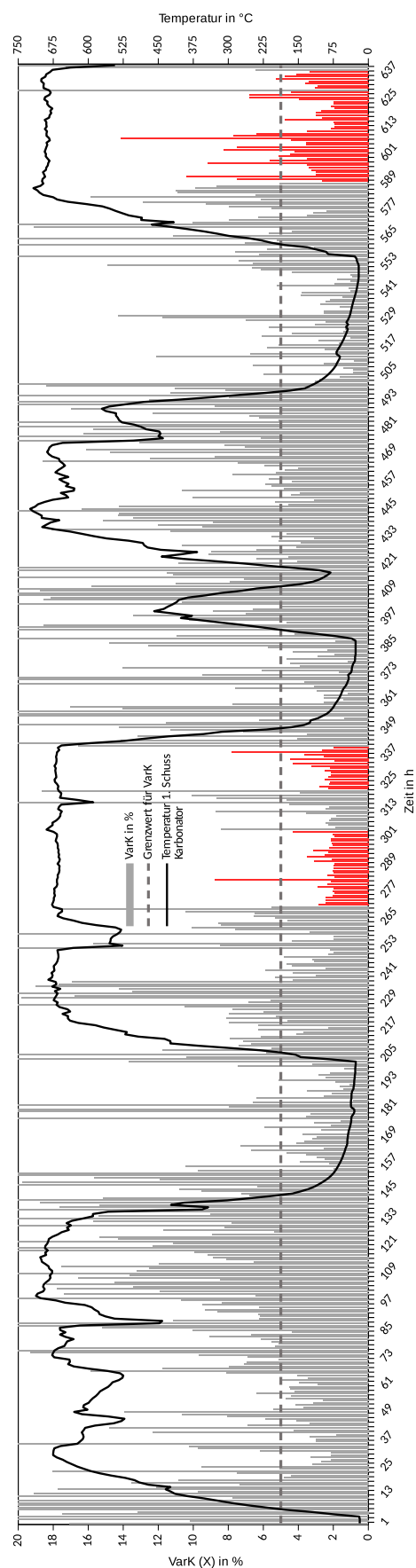


Abbildung A.8.: Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient  $VarK$  für Kampagne 4

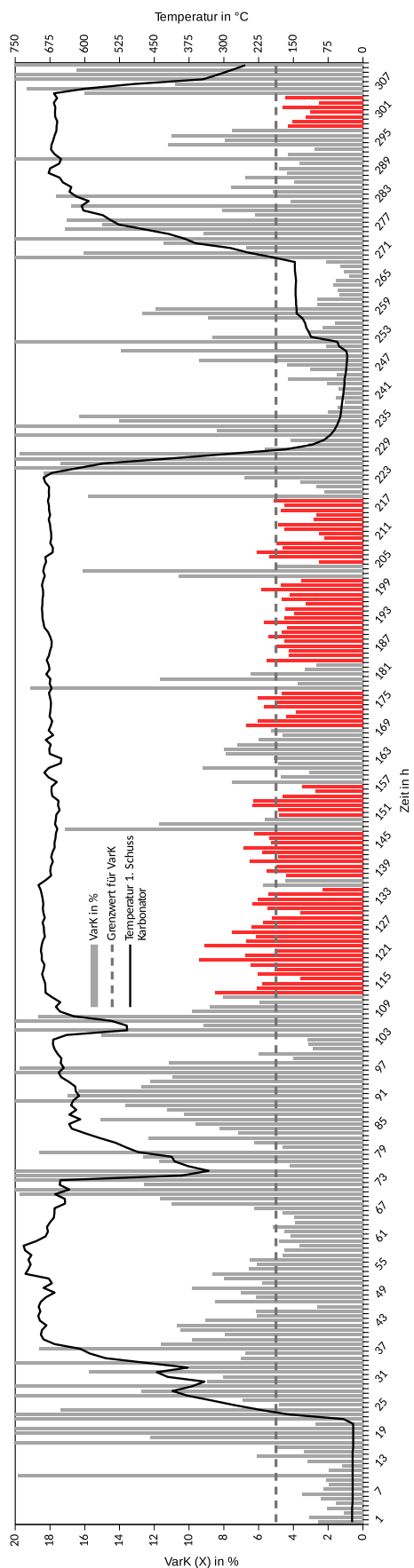


Abbildung A.9.: Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient  $VarK$  für Kampagne 5

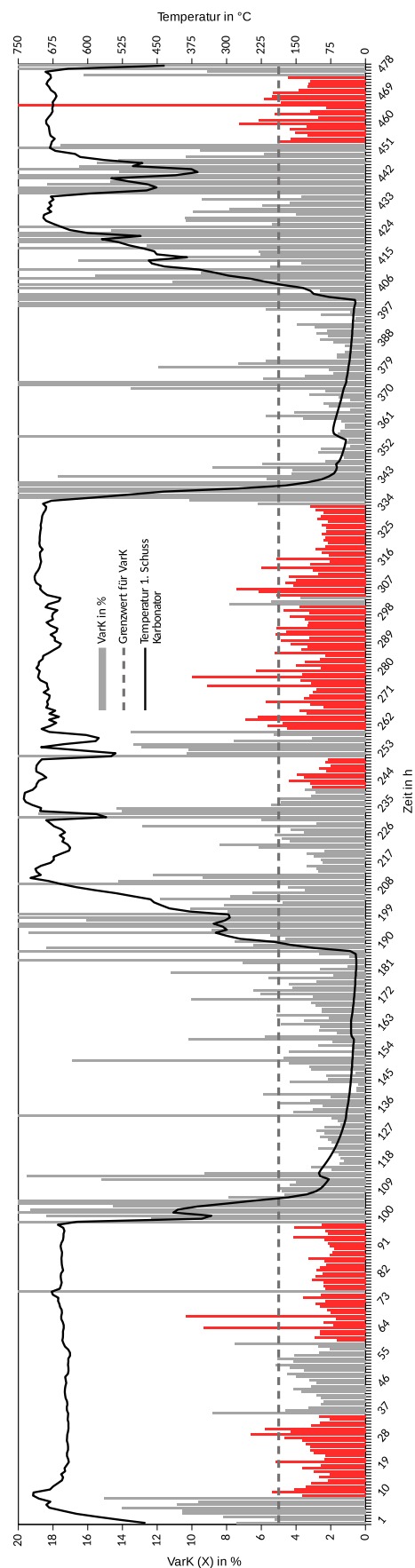


Abbildung A.10.: Stündlicher durchschnittliche Variationskoeffizient  $VarK$  für Kampagne 6

## A.4 Analysewerte der Proben

In den nachfolgenden Tabellen A.1 bis A.6 sind die Analysewerte ausgewählter Proben aus über 1000 Proben aller Versuchskampagnen dargestellt. Die Proben wurden in regelmäßigen Abständen dem Prozess entnommen und luftdicht in Dosen verschlossen. Anschließend wurden diese mit einem Probenteiler halbiert und zu den Laboren versendet. Die Proben der ersten vier Kampagnen wurden vom Lhoist Business Innovation Center, Nivelles in Belgien analysiert. Die Probenanalyse der Kampagnen 5 und 6 erfolgte von der Rheinkalk GmbH, Wülfrath in Deutschland.

Die quantitative elementare Zusammensetzung erfolgt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. Ferner wurde die Oberfläche der Partikel durch das BET-Verfahren, die flüchtigen Stoffe durch Glühverlust und der CO<sub>2</sub>-Gehalt durch Infrarotmessungen gewonnen. Die Proben sind gemäß Kampagnen laufend nummeriert. Mögliche Orte der Entnahme aus dem Prozess sind die Umlaufschleuse nach dem Karbonator 4.1, nach dem Kalzinator 4.4 oder 4.5, die Wärmeübertrager und die Filter beider Reaktoren. Weiter wurden auch ein paar Proben direkt aus dem Reaktorboden des Karbonators gewonnen.

**Tabelle A.1.: Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil1**

Bezeichnung	Datum	Uhrzeit	Ort mass.-%	CaO mass.-%	CaCO <sub>3</sub> mass.-%	CaSO <sub>4</sub> mass.-%	Asche mass.-%	C mass.-%	BET m <sup>2</sup> /g	PV cm <sup>3</sup> /g
MHF				0	88,2	<0,01	1,8			
ISF				0	97	<0,01	3,0			
1.66	28.09.15	20:00	WÜ Kalz	63,32	25,59	2,14	7,36	3,71	3,33	0,0071
1.75	29.09.15	02:00	WÜ Kalz	31,30	2,02	11,60	5,68	5,65	5,41	0,0074
1.91	29.09.15	13:23	US 4.1	80,95	5,39	3,18	10,48			
1.92	29.09.15	13:20	US 4.5	84,05	2,40	3,21	10,34			
1.95	29.09.15	15:54	US 4.1	74,71	11,03	3,56	10,70			
1.96	29.09.15	15:58	US 4.5	83,10	2,71	3,52	10,67			
1.99	29.09.15	19:00	US 4.1	80,15	4,87	3,47	11,50			
1.100	29.09.15	19:00	US 4.5	83,94	2,19	3,23	10,63			
1.103	30.09.15	03:45	US 4.5	74,59	8,58	7,60	9,23			
1.104	30.09.15	03:45	US 4.1	74,70	8,15	8,95	8,20			
1.105	30.09.15	07:05	US 4.5	76,04	3,24	10,13	10,59			
1.106	30.09.15	07:05	US 4.1	72,90	8,26	9,81	9,03			
1.109	30.09.15	10:00	US 4.5	74,63	3,66	10,57	11,15			
1.110	30.09.15	10:10	US 4.1	69,38	7,95	11,44	11,22			
1.115	30.09.15	13:10	US 4.1	69,13	6,90	11,77	12,20			
1.116	30.09.15	13:10	US 4.5	73,76	2,09	12,16	11,99	0,24	1,32	0,0035
1.121	01.10.15	04:45	WÜ Kalz	67,99	15,69	5,98	14,37	2,66	3,58	0,0087
1.126	01.10.15	17:10	US 4.1	69,75	14,36	3,59	12,30			
1.127	01.10.15	17:10	US 4.5	72,65	7,96	4,01	15,37			
1.129	01.10.15	21:00	US 4.1	71,37	13,53	3,34	11,77			
1.130	01.10.15	21:00	US 4.5	80,53	4,18	3,35	11,94			
1.157	04.10.15	00:12	US 4.1	68,36	10,90	4,79	15,96			
1.158	04.10.15	00:12	US 4.5	75,33	4,49	4,43	15,76			
1.160	04.10.15	02:40	Filter Karb					22,26		
1.161	04.10.15	02:40	Filter Kalz					13,84		
1.162	04.10.15	02:40	US 4.1	66,34	13,42	4,45	15,79			



**Tabelle A.2.: Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil2**

Bezeichnung	Datum	Uhrzeit	Ort mass.-%	CaO mass.-%	CaCO <sub>3</sub> mass.-%	CaSO <sub>4</sub> mass.-%	Asche mass.-%	C mass.-%	BET m <sup>2</sup> /g	PV cm <sup>3</sup> /g
1.163	04.10.15	02:40	US 4.5	75,24	5,33	4,01	15,42			
1.168	04.10.15	05:15	US 4.1	67,28	11,52	4,44	16,75			
1.169	04.10.15	05:15	US 4.5	71,68	6,06	4,69	17,57			
1.172	04.10.15	09:20	US 4.5	73,75	5,54	4,26	16,45			
1.175	04.10.15	13:48	US 4.5	71,03	4,18	4,69	20,10			
1.176	04.10.15	16:00	US 4.1	67,86	14,49	3,53	14,12			
1.177	04.10.15	16:00	US 4.5	74,42	4,28	4,18	17,12			
1.198	08.10.15	19:10	US 4.5	83,18	0,63	3,14	13,06			
1.199	08.10.15	19:15	US 4.1	75,66	7,53	3,60	13,21			
1.202	09.10.15	00:45	US 4.1	72,88	7,54	4,18	15,40			
1.203	09.10.15	00:45	US 4.5	80,45	0,83	3,83	14,89			
1.204	09.10.15	04:10	US 4.1	72,61	7,11	4,26	16,02			
1.205	09.10.15	04:10	US 4.5	79,00	0,42	4,09	16,50			
1.212	09.10.15	15:20	US 4.5	78,17	1,15	4,34	16,34	0,11	1,33	0,0041
1.213	09.10.15	15:40	US 4.1	72,82	6,58	3,92	16,68			
1.225	10.10.15	08:20	US 4.5	81,43	3,34	2,81	12,41			
1.226	10.10.15	08:20	US 4.1	74,27	11,42	2,49	11,83			
1.228	10.10.15	12:00	US 4.5	79,28	6,06	2,61	12,05			
1.229	10.10.15	12:00	US 4.1	75,79	10,46	2,22	11,53			
1.230	10.10.15	15:45	US 4.5	81,86	3,76	2,53	11,85			
1.232	10.10.15	16:00	US 4.1	76,17	8,58	2,46	12,79	1,10	4,27	0,0172
1.254	11.10.15	17:35	WÜ Kalz	68,42	13,63	6,01	15,86	3,26	5,99	0,0076
1.261	12.10.15	01:00	Filter Karb	29,71	27,66	3,48	35,02	7,58	17,48	0,0132
1.267	12.10.15	05:30	Filter Kalz	19,67	27,97	5,12	40,53	11,79	13,65	0,0157
1.268	12.10.15	07:30	US 4.1	77,03	7,21	9,97	5,78			
1.269	12.10.15	07:30	US 4.5	82,69	1,04	9,45	6,82			
1.271	12.10.15	13:34	US 4.1	76,58	7,74	9,81	5,86	1,15	1,33	0,0038
1.272	12.10.15	13:34	US 4.5	83,01	0,42	10,30	6,28	0,13	1,71	0,0062
1.276	12.10.15	17:00	US 4.5	82,84	0,52	10,63	6,01	0,12	1,31	0,0038
1.277	12.10.15	17:00	US 4.1	76,29	7,95	10,32	5,43	1,11	1,32	0,0036
1.279	12.10.15	19:50	US 4.1	75,46	8,99	10,24	5,31			
1.280	12.10.15	19:50	US 4.5	82,45	0,10	11,14	6,31			
1.287	13.10.15	21:00	US 4.1	77,27	15,73	1,01	5,99			
1.288	13.10.15	21:00	US 4.5	91,78	1,46	1,04	5,72			
1.290	14.10.15	00:30	US 4.1	78,54	13,74	1,12	6,60			
1.291	14.10.15	00:30	US 4.5	91,75	1,04	1,01	6,20	0,15	2,30	0,0084
1.293	14.10.15	04:15	US 4.5					0,20	2,19	0,0082
2.5	23.11.15	17:40	US 4.1	86,16	8,18	1,11	4,55			
2.6	23.11.15	17:40	US 4.5	93,66	0,09	1,20	5,05			
2.17	24.11.15	03:37	US 4.5	94,14	0,08	0,95	4,83			
2.18	24.11.15	04:00	US 4.1	86,73	7,74	0,89	4,64			
2.21	24.11.15	08:00	US 4.1	86,90	7,73	0,92	4,45			
2.22	24.11.15	08:00	US 4.5	94,46	0,43	0,82	4,29			
2.28	24.11.15	15:20	US 4.1	87,17	8,05	0,63	4,16			
2.29	24.11.15	15:17	US 4.5	94,02	0,38	0,86	4,74			
2.32	24.11.15	20:10	US 4.1	85,84	9,01	0,57	4,58			
2.33	24.11.15	20:10	US 4.5	94,38	0,18	0,62	4,82			
2.45	25.11.15	08:45	US 4.5	94,41	0,14	0,61	4,84			
2.48	25.11.15	09:05	US 4.1	87,16	7,91	0,61	4,32			
2.51	25.11.15	12:50	US 4.5	94,84	0,09	0,59	4,48			
2.52	25.11.15	13:15	US 4.1	87,43	7,90	0,51	4,16			
2.54	25.11.15	16:50	US 4.5	94,57	0,07	0,55	4,80			
2.55	25.11.15	16:50	US 4.1	86,79	8,29	0,51	4,41			
2.58	25.11.15	21:06	US 4.1	87,33	8,05	0,45	4,18			
2.59	25.11.15	21:06	US 4.5	94,23	0,25	0,56	4,97			

**Tabelle A.3.: Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil3**

Bezeichnung	Datum	Uhrzeit	Ort mass.-%	CaO mass.-%	CaCO <sub>3</sub> mass.-%	CaSO <sub>4</sub> mass.-%	Asche mass.-%	C mass.-%	BET m <sup>2</sup> /g	PV cm <sup>3</sup> /g
2.65	25.11.15	21:06	US 4.1	85,59	7,95	0,47	6,00	1,09		
2.78	27.11.15	12:45	US 4.5	93,33	1,18	0,75	4,73			
2.79	27.11.15	12:45	US 4.1	87,05	5,81	0,84	6,29			
2.86	27.11.15	17:05	WÜ Karb	83,75	8,11	1,42	8,14	1,10	1,13	0,0022
2.87	27.11.15	17:15	WÜ Kalz	72,36	15,43	4,70	12,21	1,94	0,96	0,0023
2.88	27.11.15	20:00	US 4.1	86,91	6,59	1,21	5,29	0,95	0,64	0,0015
2.89	27.11.15	20:00	US 4.5	92,07	0,42	1,15	6,35			
2.90	27.11.15	20:00	Filter Kalz	65,23	15,40	7,34	19,37	2,15	1,62	0,0031
2.91	27.11.15	20:00	Filter Karb	79,92	11,18	1,81	8,90	1,52	1,31	0,0028
2.100	28.11.15	07:45	US 4.1	86,25	6,66	1,32	5,78	0,95	0,43	0,0010
2.101	28.11.15	07:45	US 4.5	92,11	0,35	1,43	6,12	0,08	0,47	0,0011
2.114	28.11.15	20:00	US 4.1	85,70	6,27	1,32	6,70			
2.115	28.11.15	20:00	US 4.5	91,51	0,95	1,28	6,26			
2.118	29.11.15	00:20	US 4.1	86,47	6,17	1,33	6,03	0,88	0,45	0,0010
2.119	29.11.15	00:20	US 4.5	91,91	0,35	1,39	6,35	0,09	0,47	0,0012
2.122	29.11.15	04:05	US 4.1	86,07	6,29	1,43	6,22			
2.123	29.11.15	04:05	US 4.5	90,74	1,54	1,41	6,30			
2.126	29.11.15	08:00	US 4.1	85,34	6,16	1,58	6,92			
2.127	29.11.15	08:00	US 4.5	91,41	0,94	1,49	6,17	0,13	0,55	0,0014
2.134	29.11.15	08:45	US 4.1	89,42	0,00	1,62	8,96	0,95		
2.143	30.11.15	00:15	US 4.5	89,42	2,72	1,22	6,64			
2.144	30.11.15	00:15	US 4.1	84,84	8,32	1,14	5,70			
2.151	30.11.15	07:30	US 4.1	84,38	8,39	1,04	6,19			
2.152	30.11.15	07:30	US 4.5	91,29	1,13	1,15	6,42			
2.161	30.11.15	06:30	US 4.5	91,58	0,75	0,98	6,68			
2.162	30.11.15	16:35	US 4.1	84,07	9,47	0,86	5,60			
2.163	30.11.15	20:00	US 4.1	83,70	9,35	0,90	6,05			
2.164	30.11.15	20:00	US 4.5	91,13	2,02	0,99	5,86			
2.167	01.12.15	00:11	US 4.1	84,86	9,26	0,75	5,13			
2.168	01.12.15	00:11	US 4.5	92,06	0,41	0,89	6,65			
2.172	01.12.15	04:00	US 4.1	85,47	9,22	0,68	4,63			
2.173	01.12.15	04:00	US 4.5	92,65	1,66	0,89	4,80	0,22	0,73	0,0017
2.200	02.12.15	19:50	US 4.1	86,22	9,62	0,31	3,85			
2.201	02.12.15	19:50	US 4.5	94,48	0,30	0,40	4,82			
2.205	03.12.15	01:20	US 4.5	94,10	0,98	0,44	4,49			
2.206	03.12.15	01:20	US 4.1	85,66	10,07	0,25	4,02			
2.207	03.12.15	04:30	US 4.1	86,25	9,66	0,24	3,85			
2.208	03.12.15	04:30	US 4.5	95,15	0,62	0,25	3,98	0,06	0,79	0,0019
3.7	21.02.16	04:45	US 4.1	82,22	8,70	3,63	5,45			
3.8	21.02.16	04:45	US 4.5	70,29	23,15	2,31	4,25			
3.14	21.02.16	20:15	US 4.5	88,86	2,13	2,19	6,83			
3.15	21.02.16	20:15	US 4.1	86,53	4,78	2,05	6,64			
3.19	22.02.16	05:00	US 4.1	82,71	5,73	4,16	7,40			
3.20	22.02.16	05:00	US 4.5	86,73	1,15	4,47	7,65			
3.24	22.02.16	16:00	US 4.1	81,96	5,24	5,33	7,47			
3.25	22.02.16	16:00	US 4.5	80,55	5,75	5,43	8,28			
3.28	22.02.16	19:45	US 4.1	81,00	5,06	5,38	8,57			
3.29	22.02.16	19:45	US 4.5	84,44	1,44	5,50	8,62			
3.31	23.02.16	01:35	US 4.1	80,41	5,18	5,09	9,32			
3.32	23.02.16	01:35	US 4.5	84,00	1,82	5,54	8,64			
3.34	23.02.16	04:49	US 4.1	82,56	4,74	3,57	9,13			
3.35	23.02.16	04:49	US 4.5	82,00	5,91	3,73	8,36			
3.37	23.02.16	09:00	US 4.1	83,22	5,31	2,31	9,16			
3.38	23.02.16	09:00	US 4.5	85,75	2,13	3,07	9,05			
3.40	23.02.16	12:50	US 4.1	83,87	5,16	2,13	8,84			



**Tabelle A.4.: Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil4**

Bezeichnung	Datum	Uhrzeit	Ort mass.-%	CaO mass.-%	CaCO <sub>3</sub> mass.-%	CaSO <sub>4</sub> mass.-%	Asche mass.-%	C mass.-%	BET m <sup>2</sup> /g	PV cm <sup>3</sup> /g
3.41	23.02.16	12:55	US 4.5	86,65	2,00	2,32	9,03	0,20	0,80	0,0019
3.42	23.02.16	17:16	US 4.5	82,87	5,37	2,14	9,62			
3.43	23.02.16	17:30	US 4.1	83,84	4,91	1,53	9,72			
3.46	23.02.16	17:30	WÜ Karb					3,16		
3.47	23.02.16	17:30	WÜ Kalz	20,75	27,52	14,78	51,74	5,87		
3.48	25.02.16	04:04	US 4.1	85,46	3,47	2,38	8,69			
3.49	25.02.16	04:04	US 4.5	84,10	4,97	2,66	8,27			
3.52	25.02.16	07:52	US 4.1	84,02	4,89	1,63	9,46			
3.53	25.02.16	07:52	US 4.5	86,09	3,22	2,32	8,38			
3.58	25.02.16	17:00	US 4.1	84,56	5,14	1,06	9,24			
3.59	25.02.16	17:00	US 4.5	86,02	0,79	1,62	11,56			
3.65	26.02.16	00:01	US 4.1	83,84	4,91	1,89	9,35			
3.66	26.02.16	00:01	US 4.5	88,10	0,56	1,64	9,70			
3.71	26.02.16	08:00	US 4.1	83,86	5,60	1,46	9,08			
3.72	26.02.16	08:00	US 4.5	85,89	0,67	1,75	11,69			
3.74	26.02.16	12:00	US 4.1	84,18	5,25	1,40	9,18			
3.75	26.02.16	12:00	US 4.5	87,50	0,90	1,65	9,96			
3.81	26.02.16	20:40	US 4.1	84,11	4,39	2,25	9,26			
3.82	26.02.16	20:40	US 4.5	89,54	0,15	1,76	8,56			
3.83	27.02.16	00:01	US 4.1	85,10	4,34	2,34	8,22			
3.84	27.02.16	00:01	US 4.5	88,83	0,02	2,27	8,88			
3.85	27.02.16	00:00	Bett Karb	81,09	7,69	2,11	11,22	1,10		
3.86	27.02.16	00:04	Filter Karb					1,58		
3.87	27.02.16	00:00	Filter Karb					18,71		
3.88	27.02.16	05:00	US 4.1	82,95	5,41	1,42	10,22			
3.89	27.02.16	05:00	US 4.5	87,75	0,50	1,98	9,77			
3.93	27.02.16	07:10	US 4.1	81,86	5,02	2,00	11,12			
3.94	27.02.16	07:10	US 4.5	86,01	0,56	2,04	11,38			
3.96	27.02.16	09:50	US 4.1	80,55	5,20	2,28	11,96			
3.97	27.02.16	09:50	US 4.5	85,54	1,27	2,15	11,04			
3.99	27.02.16	16:30	US 4.1	81,07	7,82	1,91	9,20			
3.100	27.02.16	16:30	US 4.5	83,82	0,54	2,50	13,14			
3.104	28.02.16	00:01	US 4.1	79,16	8,77	2,08	9,99			
3.105	28.02.16	00:01	US 4.5	86,20	2,36	2,23	9,20			
3.112	28.02.16	09:00	US 4.1	81,81	9,02	1,28	7,89			
3.113	28.02.16	09:00	US 4.5	83,84	2,92	1,90	11,34			
3.119	28.02.16	16:50	US 4.1	80,78	8,68	0,99	9,55			
3.120	28.02.16	16:50	US 4.5	89,32	0,83	1,24	8,60			
3.121	28.02.16	20:25	US 4.1	78,95	9,61	0,92	10,52			
3.122	28.02.16	20:25	US 4.5	87,28	2,36	1,17	9,19			
3.124	29.02.16	00:01	US 4.1	80,90	9,52	0,90	8,68			
3.125	29.02.16	00:01	US 4.5	86,85	1,52	1,07	10,56			
3.127	29.02.16	02:15	US 4.1	80,68	9,10	0,83	9,39			
3.128	29.02.16	02:15	US 4.5	89,40	1,36	0,96	8,29			
3.130	29.02.16	04:00	US 4.1	80,73	9,19	1,10	8,98			
3.131	29.02.16	04:00	US 4.5	88,75	1,06	1,20	8,99			
3.132	29.02.16	00:03	Filter Kalz	45,07	0,00	14,52	54,93	25,72		
3.133	29.02.16	00:04	Filter Karb	37,33	29,06	2,65	33,61	11,45		
3.134	29.02.16	00:04	Bett Karb	78,34	12,61	0,86	9,05	1,73		
3.135	29.02.16	08:00	US 4.1	81,21	8,60	2,44	7,75			
3.136	29.02.16	08:00	US 4.5	85,31	3,28	2,35	9,06			
4.2	02.04.16	18:50	US 4.1	87,62	8,62	0,71	3,05			
4.3	02.04.16	18:50	US 4.5	90,15	6,02	0,69	3,14			
4.4	03.04.16	01:00	US 4.1	88,37	7,11	0,75	3,77			
4.5	03.04.16	01:00	US 4.5	93,40	2,84	0,72	3,05			

**Tabelle A.5.: Probenanalysen für Kampagne 1-4, Teil5**

Bezeichnung	Datum	Uhrzeit	Ort mass.-%	CaO mass.-%	CaCO <sub>3</sub> mass.-%	CaSO <sub>4</sub> mass.-%	Asche mass.-%	C mass.-%	BET m <sup>2</sup> /g	PV cm <sup>3</sup> /g
4.11	03.04.16	12:00	US 4.1	87,79	7,80	0,49	3,91			
4.12	03.04.16	12:00	US 4.5	94,19	0,33	0,54	4,93			
4.14	03.04.16	16:50	US 4.1	88,32	6,75	0,51	4,41			
4.15	03.04.16	16:50	US 4.5	94,57	0,35	0,53	4,54			
4.16	03.04.16	20:00	US 4.1	87,58	6,88	0,53	5,01			
4.17	03.04.16	20:00	US 4.5	93,94	0,90	0,52	4,64			
4.23	08.04.16	04:00	US 4.1	87,40	9,17	0,64	2,80			
4.24	08.04.16	04:00	US 4.5	94,65	1,40	0,72	3,22			
4.30	08.04.16	16:00	US 4.1	87,69	7,51	0,74	4,06			
4.31	08.04.16	16:00	US 4.5	94,51	0,27	0,80	4,42			
4.39	08.04.16	20:30	US 4.1	87,60	6,77	1,11	4,51			
4.40	08.04.16	20:30	US 4.5	90,27	4,89	0,84	4,00			
4.47	10.04.16	08:00	US 4.1	88,34	6,25	0,77	4,65			
4.48	10.04.16	08:00	US 4.5	93,96	0,42	0,81	4,81			
4.56	10.04.16	19:55	US 4.1	87,79	6,96	0,73	4,52			
4.57	10.04.16	19:55	US 4.5	93,39	0,21	0,77	5,64			
4.59	10.04.16	21:20	WÜ Kalz	32,13	34,00	19,08	14,78	5,14		
4.66	11.04.16	04:00	US 4.1	88,05	7,19	0,82	3,94			
4.67	11.04.16	04:00	US 4.5	93,54	0,17	0,91	5,39			
4.70	11.04.16	04:00	Filter Kalz	42,59	13,23	22,34	21,85	2,38		
4.71	11.04.16	07:33	Filter Kalz	50,20	14,38	17,14	18,28	2,49		
4.72	11.04.16	08:30	US 4.1	87,10	7,42	0,79	4,69			
4.73	11.04.16	08:30	US 4.5	93,74	0,31	0,86	5,08			
4.78	11.04.16	16:00	US 4.1	87,42	6,77	0,78	5,03			
4.79	11.04.16	16:00	US 4.5	93,86	0,35	0,71	5,08			
4.81	11.04.16	20:00	US 4.1	87,34	7,55	0,59	4,52			
4.82	11.04.16	20:00	US 4.5	93,04	0,52	0,69	5,74			
4.89	12.04.16	08:00	US 4.1	86,65	7,36	0,65	5,34			
4.90	12.04.16	08:00	US 4.5	93,95	0,58	0,62	4,84			
4.95	12.04.16	16:00	US 4.1	87,38	7,55	0,64	4,43			
4.96	12.04.16	16:00	US 4.5	93,96	0,25	0,64	5,15			
4.97	12.04.16	16:00	Bett Karb	84,60	10,43	0,54	4,43	1,36		
4.98	12.04.16	18:00	US 4.1	86,95	8,20	0,57	4,28			
4.99	12.04.16	18:00	US 4.5	93,77	0,27	0,65	5,30			
4.105	23.04.16	04:00	US 4.1	87,82	7,82	0,64	3,71			
4.106	23.04.16	04:00	US 4.5	93,26	1,63	0,69	4,43			
4.114	23.04.16	20:00	US 4.1	87,10	8,18	0,43	4,29			
4.115	23.04.16	20:00	US 4.5	93,79	0,46	0,55	5,21			
4.123	24.04.16	15:00	Filter Karb	77,45	14,53	0,95	7,07	1,95		
4.124	24.04.16	08:00	US 4.1	86,92	8,26	0,55	4,27			
4.125	24.04.16	08:00	US 4.5	94,45	0,27	0,57	4,71			
4.127	24.04.16	12:05	US 4.1	86,93	8,56	0,49	4,02			
4.130	24.04.16	14:00	US 4.1	86,83	8,85	0,51	3,81			
4.131	24.04.16	14:00	US 4.5	94,24	0,33	0,57	4,85			
4.134	24.04.16	16:00	US 4.5	94,41	0,63	0,63	4,33			
4.135	24.04.16	16:00	Bett Karb	84,48	10,95	0,75	3,82	1,50		
4.136	24.04.16	20:00	US 4.1	85,77	9,48	0,97	3,78			
4.137	24.04.16	20:00	US 4.5	91,99	2,90	0,85	4,26			
4.139	24.04.16	23:40	US 4.1	84,19	10,91	1,26	3,64			
4.140	24.04.16	23:40	US 4.5	89,53	5,16	1,27	4,04			
4.141	24.04.16	18:30	Filter Karb	77,73	14,17	1,35	6,74	1,91		
4.142	24.04.16	23:35	Filter Kalz	35,88	19,56	23,06	21,49	3,30		
4.144	25.04.16	04:00	US 4.1	84,49	9,84	1,65	4,02			
4.145	25.04.16	04:00	US 4.5	89,52	4,89	1,39	4,19			
4.146	25.04.16	04:00	Bett Karb	80,06	15,71	1,15	3,08	2,14		

**Tabelle A.6.: Probenanalysen für Kampagne 5 und 6**

Bezeichnung	Datum	Uhrzeit	Ort	CaO mass.-%	CaCO <sub>3</sub> mass.-%	CaSO <sub>4</sub> mass.-%	Asche mass.-%	H <sub>2</sub> O+C mass.-%	BET m <sup>2</sup> /g
5.05	31.10.17	06:30	US 4.1	86,37	1,07	3,67	7,32	0,76	
5.12	31.10.17	20:00	US 4.4	88,50	0,50	4,13	6,22	0,00	
5.25	01.11.17	15:00	US 4.1	81,33	7,23	4,62	6,52	0,11	
5.26	01.11.17	15:00	US 4.4	87,23	0,66	4,59	6,47	0,06	
5.27	01.11.17	16:00	US 4.1	81,57	7,00	4,59	6,75	0,05	
5.28	01.11.17	16:00	US 4.4	87,45	0,64	4,69	6,30	0,00	1,168
5.29	01.11.17	16:00	Filter Kalz	31,85	23,07	7,91	25,54	9,99	
5.31	01.11.17	16:00	Bett Karb	79,70	9,77	4,32	5,24	0,22	
5.32	01.11.17	16:00	WÜ Kalz	64,07	14,05	5,81	13,30	1,64	
5.33	01.11.17	16:00	WÜ Karb	69,32	9,73	4,01	14,05	1,27	
5.42	02.11.17	08:00	US 4.1	77,91	8,11	7,00	6,66	0,06	
5.43	02.11.17	08:00	US 4.4	84,48	0,82	7,07	6,34	0,00	
5.51	02.11.17	16:30	US 4.1	78,30	8,55	6,78	6,21	0,11	
5.52	02.11.17	16:30	US 4.4	83,87	1,75	7,04	6,14	0,31	
5.56	03.11.17	00:00	US 4.1	77,90	8,82	6,17	6,27	0,03	
5.57	03.11.17	00:00	US 4.4	85,44	1,07	6,38	6,60	0,00	
5.60	03.11.17	08:30	US 4.1	76,89	10,61	5,51	5,76	0,29	
5.61	03.11.17	08:30	US 4.4	84,62	2,45	5,73	6,73	0,42	
5.67	03.11.17	09:30	US 4.1	77,10	10,18	5,71	5,65	0,32	
5.68	03.11.17	09:30	US 4.4	85,66	1,23	5,95	6,06	0,13	1,252
5.90	04.11.17	15:30	US 4.1	79,67	9,20	3,66	6,44	0,10	
5.91	04.11.17	15:30	US 4.4	88,50	0,77	3,76	6,78	0,25	1,154
5.92	04.11.17	15:30	Filter Kalz	55,55	12,09	5,88	16,73	7,76	
5.103	05.11.17	07:00	US 4.1	76,02	8,52	8,04	6,60	0,00	1,22
5.104	05.11.17	07:00	US 4.4	83,03	0,36	8,40	7,24	0,06	1,33
6.3	22.11.17	12:00	US 4.1	82,14	11,61	0,43	5,12	0,01	
6.20	23.11.17	08:00	US 4.1	83,62	10,73	0,29	4,56	0,02	
6.21	23.11.17	08:00	US 4.4	94,22	0,50	0,32	4,83	0,02	
6.26	23.11.17	14:20	WÜKarb	82,11	11,80	0,75	4,13	0,21	
6.27	23.11.17	15:45	WÜKalz	58,58	27,39	6,29	6,03	0,00	
6.30	23.11.17	18:00	US 4.1	83,50	10,52	0,27	4,92	0,00	
6.31	23.11.17	18:00	US 4.4	94,37	0,41	0,29	4,69	0,04	0,86
6.32	23.11.17	18:00	Filter Kalz	56,72	21,70	10,35	8,23	0,00	
6.33	23.11.17	18:00	Filter Karb	73,87	19,23	0,87	4,95	0,27	
6.36	24.11.17	00:00	US 4.1	82,61	10,41	0,39	5,52	0,07	
6.38	24.11.17	04:00	US 4.1	84,16	9,93	0,39	5,02	0,10	
6.49	24.11.17	20:00	US 4.1	82,88	11,18	0,29	4,61	0,09	
6.50	24.11.17	20:00	US 4.4	94,53	0,32	0,34	4,82	0,06	
6.59	25.11.17	12:00	US 4.1	84,43	9,91	0,31	4,69	0,00	0,58
6.60	25.11.17	12:00	US 4.4	93,58	0,64	0,32	4,72	0,00	0,59
6.70	01.12.17	21:00	US 4.1	86,53	7,07	0,32	5,02	0,00	
6.71	01.12.17	21:00	US 4.4	94,22	0,45	0,36	4,99	0,06	
6.73	02.12.17	00:00	US 4.1	83,78	10,09	0,27	5,09	0,06	
6.74	02.12.17	00:00	US 4.4	94,21	0,52	0,29	4,87	0,12	
6.93	04.12.17	08:10	US 4.4	92,99	0,39	0,29	5,08	0,09	
6.94	04.12.17	08:10	US 4.1	84,94	8,84	0,26	5,09	0,00	
6.114	05.12.17	15:50	US 4.1	83,69	10,20	0,22	4,95	0,00	0,55
6.115	05.12.17	15:50	US 4.4	94,12	0,52	0,24	5,13	0,00	
6.118	10.12.17	19:15	US 4.1	83,95	8,05	0,26	6,76	0,06	
6.127	11.12.17	12:00	US 4.1	84,01	7,84	0,49	7,06	0,05	
6.129	11.12.17	15:36	Filter Kalz	60,41	14,57	11,05	9,46	0,07	
6.131	11.12.17	16:00	US 4.1	86,11	8,09	0,17	5,76	0,00	
6.132	11.12.17	16:00	US 4.4	91,92	0,41	0,20	6,22	0,13	
6.133	11.12.17	16:00	Filter Karb	75,13	18,48	0,71	5,08	0,14	
6.134	11.12.17	16:00	WÜ Karb	78,31	14,27	0,78	4,92	0,25	
6.135	11.12.17	16:00	WÜ Kalz	82,77	5,18	2,84	8,17	0,14	